Die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Martin Luther-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Hans Behrens

aus Stellböken (Holstein)

Halle

1938

Druck von Frommhold & Wendler, Leipzig

D. R. G. M.

1938

Inhaltsübersicht.

	Seite
1. Problemstellung	7
2. Experimentelles	9
3. Meßergebnisse	12
4. Diskussion	16
Ausdehnungskoeffizient und Theorem der übereinstimmenden Zustände	16
Größe des Ausdehnungskoeffizienten und der molaren Ausdehnung	20
Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung	25
Spezifische Wärmen	30
Temperaturabhängigkeit der Viskosität	31
Die Unregelmäßigkeiten in der Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung	35
Tabellen	38
Lebenslauf	47

1. Problemstellung.

Die neuere Entwicklung der Zweige der theoretischen Chemie und Physik, die sich mit der Erforschung des Aufbaues des Stoffes befassen, ist gekennzeichnet durch das Bestreben, auf Grund einfacher Vorstellungen vom molekularen Aufbau der Stoffe die makroskopischen Eigenschaften der Stoffe mittels mechanischkinetischer Gesetze zu berechnen. Diese Bestrebungen zeigten Erfolge in der Betrachtung des gasförmigen und festen Zustandes, während eine leistungsfähige Beschreibung des flüssigen Zustandes auf diesem Wege nicht möglich war. K.L. Wolf und Mitarbeiter[1] haben sodann versucht, aus Messungen der Orientierungspolarisation, der Raumbeanspruchung, der Mischungswärmen und des Dampfdruckes von Mischungen ein qualitatives Bild vom Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten zu erlangen. Es war Aufgabe der vorliegenden Arbeit, durch Untersuchung der thermischen Ausdehnung von Flüssigkeiten weiteren Aufschluß über die Veränderungen des Ordnungszustandes der Moleküle in Flüssigkeiten mit der Temperatur zu erlangen.

Die Untersuchung der Orientierungspolarisation der Alkohole in dipollosen Flüssigkeiten ergab[2], daß die Orientierungspolarisation der Alkohole, gemessen über den gesamten Konzentrationsbereich, im allgemeinen ein Minimum und ein Maximum aufweist; aus dem Gang der Orientierungspolarisation mit der Konzentration des Alkohols konnte auf die Assoziationsform der Alkohole in Lösung geschlossen werden[3] und zwar zeigte sich, daß in schwach polarisierbaren Lösungsmitteln bei geringen Konzentrationen unpolare, bei mittleren und höheren Konzentrationen polare Assoziate auftreten. Diese Befunde konnten bestätigt und ergänzt werden durch Messungen von Mischungswärmen[4], aus denen sich insbesondere ergab, daß der Alkohol erst unterhalb einer Konzentration von 0,01 Mol/Liter in Cyclohexan, in anderen Lösungsmitteln bei wenig höherer Konzentration (z.B. in Benzol 0,08 Mol/Liter), vollkommen molekular durchmischt (= entassoziiert) ist.

---

1) K.L. Wolf, H. Frahm u. H. Harms, Z.phys.Chemie (B) 36 237.1937, K.L. Wolf u. H.G. Trieschmann, Z. f. ges. Naturw. 2.1. und 297 1936, E.Steurer und K.L. Wolf, Z.phys.Chemie (B) 39 1938.
2) Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935, H.Harms, Diss.Würzburg 1937.
3) K.L. Wolf u. W.Herold, Z.phys.Chem. (B) 27.58.1934.
4) H.Pahlke, Diss.Kiel 1935, H.Frahm, Diss.Würzburg 1937.

Harms[1] konnte durch Bestimmung der isothermen Änderung der Raumbeanspruchung beim Mischen von Flüssigkeiten zeigen, daß der Zerfall der Assoziationskomplexe des reinen Alkohols, die anschaulich Übermoleküle genannt werden, beim Verdünnen des Alkohols mit dipollosem Lösungsmittel eine Vergrößerung der Raumbeanspruchung zur Folge hat. Die Größe der Änderung der Raumbeanspruchung ist, solange man von der Veränderung des Lösungsmittels absehen kann, ein Maß für den Grad der molekularen Umwandlung des Alkohols. Es galt nun, die Größe der Ausdehnung und deren Temperaturabhängigkeit unter Zugrundelegung der aus der Raumbeanspruchung von Flüssigkeitsgemischen gewonnenen Ergebnisse für die Erkenntnis der Veränderung des Ordnungszustandes der Moleküle mit der Temperatur nutzbar zu machen.

Die Größe der thermischen Ausdehnung wird durch den Ausdehnungskoeffizienten (AK) angegeben, der durch die Veränderung des Volumens mit der Temperatur, bezogen auf die Volumeneinheit, definiert ist zu $\alpha \equiv \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dT}$ [2]. Die Ausdehnung einer Flüssigkeit mit der Temperatur wird unmittelbar durch die zur Temperaturerhöhung notwendige Energiezufuhr bewirkt. Durch die Energiezufuhr wird die kinetische Energie aller zur Schwingung und zur Bewegung fähigen Teilchen erhöht, was eine Vergrößerung der gegenseitigen Abstände der sich bewegenden Teilchen zur Folge hat. Das bedeutet aber eine Vergrößerung des Volumens, eine Ausdehnung. D i e s e Ausdehnung umfaßt aber nur dann den ganzen Bereich des Geschehens, wenn keine Veränderungen im molekularen Ordnungszustand stattfinden. Liegen in der Flüssigkeit Übermoleküle vor, so tritt bei Temperaturerhöhung infolge der Überwindung von Restvalenzkräften durch die vermehrte Schwingungs- und Stoßenergie Abspaltung von Einzelmolekülen oder vollkommener Zerfall in Einzelmoleküle ein. Die Temperatur hat hier also dieselbe Wirkung, wie sie die isotherme Verdünnung einer Dipolsubstanz mit dipollosen Lösungsmitteln hat.

Die Spaltung eines Übermoleküls in zwei oder mehrere Teile läßt sich auffassen als eine chemische Reaktion, die grundsätzlich genau so mit einer Wärmetönung und Änderung des Volumens verbunden ist, wie der thermische Zerfall einer Verbindung im Gaszustand. Da nun durch Temperaturänderung die Lage des Assoziationsgleichgewichtes verschoben wird, müssen bei solchen Stoffen

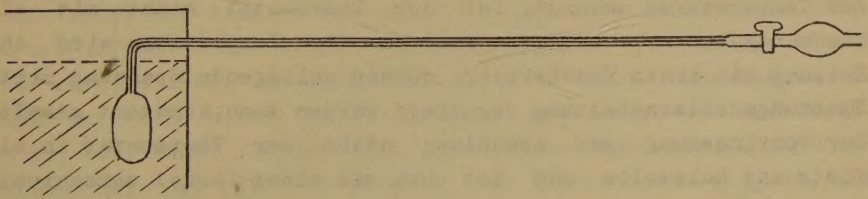
---

1) H. Harms, Diss. Würzburg 1937.
2) Da die Ausdehnung bei Gasen gewöhnlich auf das Volumen V_o bei 0^oC bezogen wird, ist in einer Reihe von Arbeiten der AK. von Flüssigkeiten auch auf V_o bezogen, also $\frac{1}{Vo} \cdot \frac{dV}{dT}$.

in der spezifischen Wärme und im Ausdehnungskoeffizienten sich neben dem Einfluß der Molekularbewegung die Änderung des Gleichgewichtes bemerkbar machen. Ein näher untersuchtes Beispiel aus dem gasförmigen Zustand ist der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme des Stickstofftetroxydes, daß im Gleichgewicht mit Stickstoffdioxyd steht. Der endotherme Zerfall des Stickstofftetroxydes nach der Gleichung $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ tritt hauptsächlich zwischen 0° und $150^\circ C$ ein, so daß bei einer Temperaturerhöhung in diesem Temperaturbereich außer der zur Erhöhung der Molekularbewegung notwendigen - wahren - spezifischen Wärme die zum Zerfall des N_2O_4 erforderliche Dissoziationswärme aufgebracht werden muß[1]. Die tatsächlich im Experiment gemessene - scheinbare - spezifische Wärme zeigt bei $62^\circ C$ ein ausgeprägtes Maximum, da der Temperaturverlauf der Dissoziation wegen der großen Dissoziationswärme in erster Linie die Größe der scheinbaren spezifischen Wärme bestimmt. Entsprechend der Unterscheidung einer w a h r e n und einer s c h e i n b a r e n spezifischen Wärme, wobei letztere die experimentell gemessene (um die Dissoziationswärme vermehrte wahre) spezifische Wärme darstellt, unterscheiden wir im folgenden zwischen wahrer und scheinbarer Ausdehnung. Wenn es gelingt, die Größe der experimentell gemessenen Ausdehnung in den Anteil an "wahrer" und in den Anteil, der durch Komplexzerfall bedingt ist, aufzuteilen, so haben wir in der Differenz zwischen scheinbarer und wahrer Ausdehnung eine Meßgröße, die uns unmittelbar Rückschlüsse auf die Veränderung des molekularen Ordnungszustandes mit der Temperatur ermöglichen soll.

2. Experimentelles.

Die Messung des Ausdehnungskoeffizienten geschah nach der dilatometrischen Methode. Das Dilatometer, das in nebenstehender Figur dargestellt ist, besteht aus einem etwa 40 cm^3 fassenden



1) Vergl. Eucken Hand. d.Exp.Phys. VIII.1.S.480. 1929. Mc. Collum Journ. Am. Chem.Soc. 49. 28. 1927.

Kolben mit eingeschmolzener Kapillare, die in etwa 2 cm Abstand von der Ansatzstelle rechtwinklig gebogen ist. Die Kapillare ist ein K.P.G.-Rohr von Schott und Gen. von 100 cm Länge und 0.63 ± 0,01 mm innerem Durchmesser. Das Größenverhältnis von Kolbeninhalt und Kapillardurchmesser ist so gewählt, daß sich bei einer Temperaturerhöhung von 1°C eine Verschiebung des Meniskus in der Kapillare von etwa 120 - 160 mm ergibt; bei einer zur Messung zur Verfügung stehenden Kapillarlänge von 800 mm ergibt sich also ein Meßbereich von durchschnittlich 6 Grad, ohne daß eine Neueinstellung des Meniskus durch Veränderung der Flüssigkeitsmenge im Dilatometer notwendig ist.

Da anfängliche Versuche, den Kolben mit einem Hahnverschluß zu versehen, infolge der Undichtigkeit des Hahns - wegen Verunreinigung der Substanz durfte der Hahn nicht gefettet werden - nicht zur Zufriedenheit ausfielen, verzichteten wir ganz auf einen Hahnverschluß des Kolbens und füllten das Dilatometer, indem wir es mittels Wasserstrahlpumpe evakuierten und dann sich vollsaugen ließen. Bei der Füllung des Kolbens bleiben zunächst Luftreste zurück, die durch Erwärmung des Dilatometers ohne Schwierigkeiten herausgetrieben werden können.

Die Bestimmung des Gefäßvolumens erfolgte durch Auswägen mit destilliertem Wasser; Die Wägung erfolgte mit einer Genauigkeit von ± 10 mg, die Bestimmung war also auf $\pm \frac{10}{40\,000}$ oder ± 1/4 o/oo genau.

Als Temperaturbad für das Dilatometer diente ein etwa 50 Liter Wasser fassender Thermostat, von dem eine solche Temperaturkonstanz verlangt werden mußte, daß das Dilatometer mit seiner im Vergleich zu einem Thermometer großen Trägheit den Temperaturveränderungen des Thermostaten ohne meßbaren Fehler folgt. Es ergab sich aus Vergleichsmessungen, daß eine Konstanz von etwa $\frac{3}{1000}$ ° für eine Zeitdauer von 5 Minuten ausreichend ist. Da es im Gegensatz zu den Messungen bei einer vorgegebenen Temperatur vor allem auf die schnelle Einstellung verschiedener, genau zu messender Temperaturen ankommt, ist der Thermostat nicht mit einem Thermoregulator versehen, sondern die Temperatur wird durch Heizung mit einem Tauchsieder, dessen anliegende Spannung mittels Spannungsteilerschaltung reguliert werden kann, konstant gehalten. Zur Verringerung der Abkühlung steht der Thermostat in einer Kiste mit Holzwolle und ist oben mit einem Deckel verschlossen, durch den nur ein Beckmannthermometer (zur Kontrolle der Temperaturkonstanz), ein Zehntelgradthermometer zur Ablesung der Absoluttemperatur und ein Rührer führt. Das Dilatometer selbst hängt bis

zum Kapillaransatz in der Thermostatenflüssigkeit und ist durch eine Öffnung am oberen Rande nach außen geführt, so daß der weitaus größte Teil der Kapillare sich außerhalb des Thermostaten befindet. Da die Kapillare Zimmertemperatur hat, nimmt auch die Flüssigkeitsmenge, die bei Erwärmung des Kolbens in die Kapillare hineingetrieben wird und als Maß für die Ausdehnung dient, Zimmertemperatur an. Die Länge der Fadenverschiebung ist also von Zimmertemperatur T auf die Meßtemperatur t umzurechnen; die Korrektur beträgt $\alpha^2(T-t)$ [1]. Schwankungen der Zimmertemperatur ΔT bewirken auch eine Schwankung der herausragenden Fadenlänge l, und zwar ist die Größe der Verschiebung Δl in mm $\Delta l = l \cdot \alpha \cdot \Delta T$, wenn wir die entgegengesetzt wirkenden Veränderungen der Kapillardimensionen nicht berücksichtigen. Bei $\Delta T = \pm 0{,}25^{\circ}C$, $\alpha = 0{,}001$ und $l = 500$ mm ergibt sich eine Verschiebung des Meniskus um $\pm$ 0,125 mm, was bei einer Verschiebung des Meniskus pro Grad Temperaturerhöhung um 120 mm einen Fehler von etwa $\pm$ 1 o/oo bedeuten würde. Die Temperaturschwankungen des Zimmers mußten dauernd verfolgt werden und durften $0{,}5^{\circ}C$ im Laufe einer Messung (1/2 Stunde) nicht überschreiten. Da der Untersuchungsraum im Erdgeschoß (Nordseite) lag, war die Temperatur verhältnismäßig konstant und es war möglich, dieser Forderung ohne besondere Maßnahmen gerecht zu werden.

Die Messung der Relativtemperaturen des Thermostaten erfolgte mittels eines von der PTR. geeichten Beckmannthermometers, das sich mit einer Lupe auf 1/1000 Grad ablesen ließ. Bei Temperaturerhöhungen von $1 - 1{,}5^{\circ}$ ergibt sich ein Fehler von $\leqq \pm$ 1 o/oo. Da das Thermometer nur einen Bereich von $5^{\circ}C$ hatte, mußte es innerhalb des $30^{\circ}C$ umfassenden Meßbereiches wiederholt neu eingestellt werden. Durch Messung geeigneter Substanzen wurde untersucht, ob sich bei der Neueinstellung Hysteresiserscheinungen des Thermometerglases bemerkbar machten. Es ergab sich, daß das Thermometer sich nach einer Zeit von wenigen Minuten jeweils endgültig eingestellt hatte.

Die Größe der Glasausdehnung, die, wenn sie nicht in Rechnung gesetzt werden würde, einen zu kleinen AK. vortäuschen würde, wurde durch Eichung des Dilatometers mit einer Flüssigkeit von bekanntem, nach einer Absolutmethode gemessenen AK. ermittelt. Von der PTR. sind Wasser und Quecksilber nach der Steighöhenmethode, bei der die Ausdehnung des Glases nicht eingeht, ge-

---

1) Der AK. geht quadratisch ein, da die Korrektur sowohl proportional dem AK. wie proportional der Meniskus-Verschiebung ist, die ihrerseits proportional α ist.

messen. Bei der Benutzung von Wasser als Eichsubstanz ergab sich für die drei benutzten Dilatometer als kubischer AK. des Glases $\alpha_{Glas} = 14 \cdot 10^{-6}$. Die durch thermische Ausdehnung bewirkte Veränderung des Gefäßvolumens, durch das wir bei der Berechnung des AK. dividieren, um auf Volumeneinheit zu beziehen, können wir vernachlässigen, da sich nur eine Volumenveränderung

$$\Delta V = V \cdot \alpha_{Glas} \cdot \Delta t \approx 1{,}7 \cdot 10^{-2}\ cm^3$$

ergibt, was einen Fehler von maximal 1/2 o/oo bedeutet.

Unter Berücksichtigung aller Fehler, die in die Messung eingehen, ergibt sich eine Meßgenauigkeit von etwa ± 3 o/oo, wenn die Differenz der beiden Temperaturen, zwischen denen der AK. gemessen wird, 1 - 1,5 Grad beträgt; bei größeren Temperaturdifferenzen ist die Genauigkeit größer.

Da schon geringe Mengen von Verunreinigungen der Substanzen den AK. beeinflussen, mußte größter Wert auf die Reinheit der Substanzen gelegt werden. Die Substanzen wurden in möglichst hoher Reinheit von Merck oder Kahlbaum bezogen und nach den bei früheren Arbeiten bewährten Methoden[1] weiter gereinigt. Äthyljodid und norm- und iso-Propylbromid wurden ohne weitere Reinigung in der von Merck, Diäthyl- und Dipropylketon in der von Schuchardt gelieferten Reinheit verwandt.

3. Meßergebnisse.

Es wurde die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten (A.K.) zwischen 18°C und 45°C von den als Lösungsmittel bei Dipolmomentmessungen gebräuchlichen unpolaren Substanzen, von Alkoholen, Ketonen und Alkylhalogenen gemessen. In Tab. I (S. 21) sind die untersuchten Substanzen mit den gemessenen AK. (bei 20°C) aufgeführt. Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten in den kleinen Temperaturintervallen von etwa 1-1,5 Grad ergab die überraschende Tatsache, daß sich bei der Mehrzahl der Substanzen der AK. nicht regelmäßig mit der Temperatur ändert, sondern daß Unregelmäßigkeiten und "Sprünge" auftreten, die zunächst die Genauigkeit und Zuverläßigkeit der Methode in Frage zogen. Im Laufe der Untersuchungen fanden sich jedoch Substanzen, die über den gesamten Temperaturbereich der Messung - etwa 18-45°C - eine recht regelmäßige Temperaturabhängigkeit zeigen; hier sind Hexylalkohol, Glykol und Glycerin zu nennen, deren AK. in Fig. 1 dargestellt ist. Abgesehen von einem

---

1) Hennings Diss., Kiel 1935. Harms Diss., Würzburg 1937.

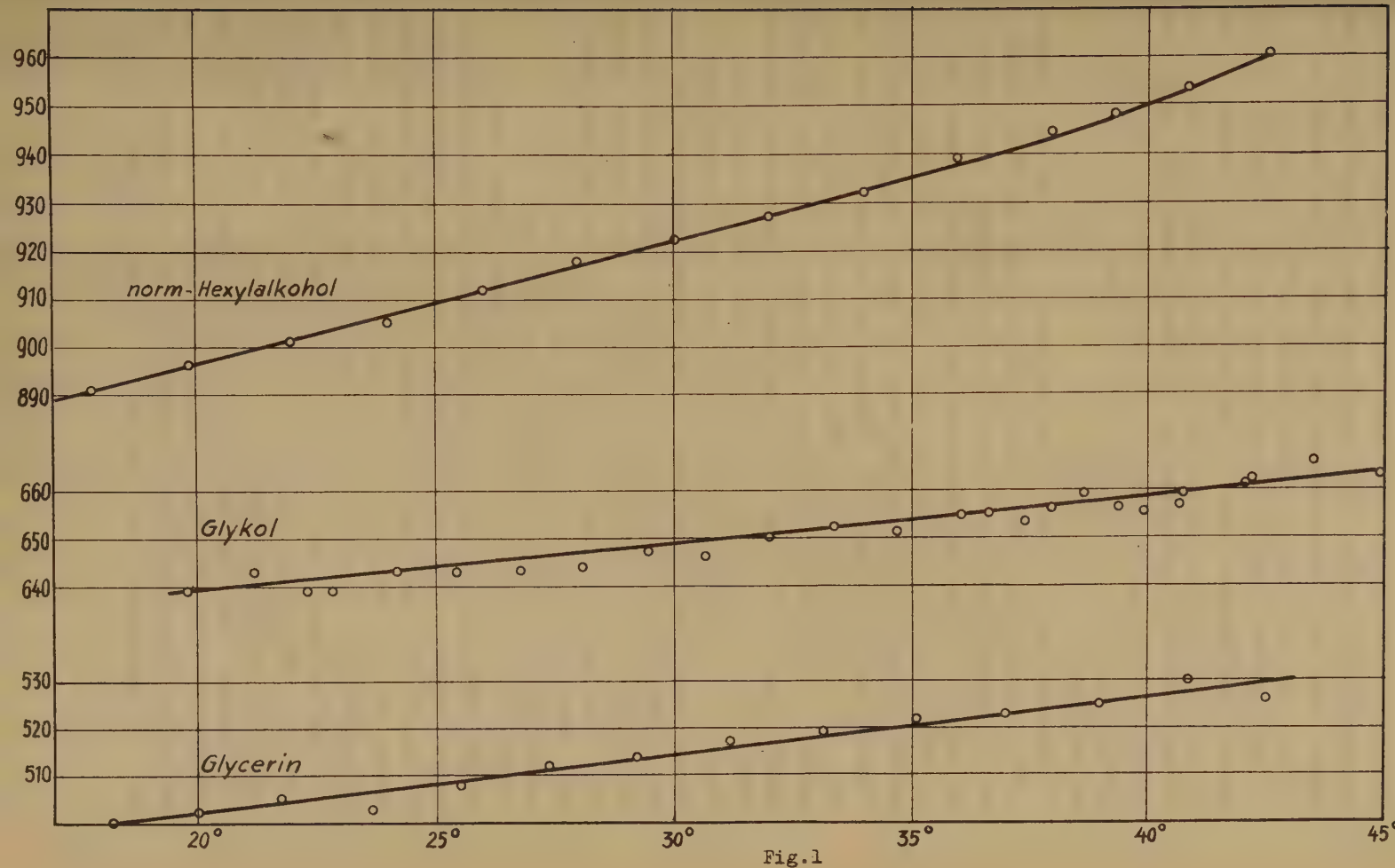

960
950
940
930
920
910
900
890
norm-Hexylalkohol
660
650
640
Glykol
530
520
510
Glycerin
20°
25°
30°
35°
40°
45°

Fig.1

Maximum bei 20°C haben auch iso- und t-Amylalkohol einen regelmäßigen Verlauf des AK. Die Meßergebnisse an diesen Substanzen zeigen, daß die Unregelmäßigkeiten nicht in der Meßmethode begründet sind und daß die Fehlerabschätzung richtig ist.

Die niederen Alkohole bis einschließlich Butanolen weisen wenige, "charakteristische" Unregelmäßigkeiten auf, die sich, abgesehen von Methanol, innerhalb der Meßgenauigkeit reproduzieren ließen. (Fig.2). Diese genannten Alkohole haben ein deutliches Maximum des AK.,das bei allen bei etwa 39°C auftritt. Bei Äthanol ist es am wenigsten ausgeprägt und liegt wohl noch innerhalb der Fehlergrenzen.

Eingehend wurde diese Unregelmäßigkeit bei Methanol untersucht. Es ergab sich, daß die Form und die Lage der Unregelmäßigkeit im Gegensatz zu den Propanolen und Butanolen nicht reproduzierbar war, sondern daß innerhalb des Temperaturbereichs von 37° bis 40°C immer eine Unregelmäßigkeit auftrat, wobei der AK. zuweilen ein Maximum, in anderen Fällen nur einen plötzlich verstärkten Anstieg zeigte. Von welchen Bedingungen die Lage und Form der Unregelmäßigkeit abhängen, konnte nicht festgestellt werden; es kann nur die Vermutung ausgesprochen werden, daß Meßgeschwindigkeit und vor allem thermische Vorbehandlung Einfluß haben, da bei gleichzeitigen Parallelmessungen mit zwei Dilatometern mit thermisch gleichartig behandelten Flüssigkeiten die AK. etwa gleichen Verlauf zeigen. Eine genaue Ausmessung der Form der Unregelmäßigkeit ist nicht möglich, da das zur Messung benutzte Temperaturintervall nicht beliebig klein gewählt werden kann, ohne daß die Fehlergrenze erheblich wächst; es kann deshalb nicht festgestellt werden, ob der AK.bei 39°C ein breites flaches Maximum oder eine schmale hohe Spitze aufweist.

Methanol, Äthanol und die beiden Propanole zeigen außerdem ein Maximum bei etwa 41,5°. In dem Auftreten "charakteristischer" Unregelmäßigkeiten in der Ausdehnung der Alkohole kann indirekt ein Beweis für die Realität dieser Unregelmäßigkeiten gesehen werden. Es ist nämlich zu erwarten, daß Unregelmäßigkeiten in der Ausdehnung, soweit sie nicht durch Ungenauigkeit der Messung vorgetäuscht werden, in Beziehung zum Molekülbau stehen und daß chemisch verwandte Substanzen, z.B. die Alkohole, in der Lage der Unregelmäßigkeiten Zusammenhänge erkennen lassen. Der experimentelle Befund, daß die Lage der Unregelmäßigkeit der niederen Alkohole übereinstimmt, und andere Substanzen bei dieser Temperatur keine Unregelmäßigkeit zeigen, bestätigt die Folgerung und macht es unwahrscheinlich, daß die Unregelmäßigkeiten der Alko-

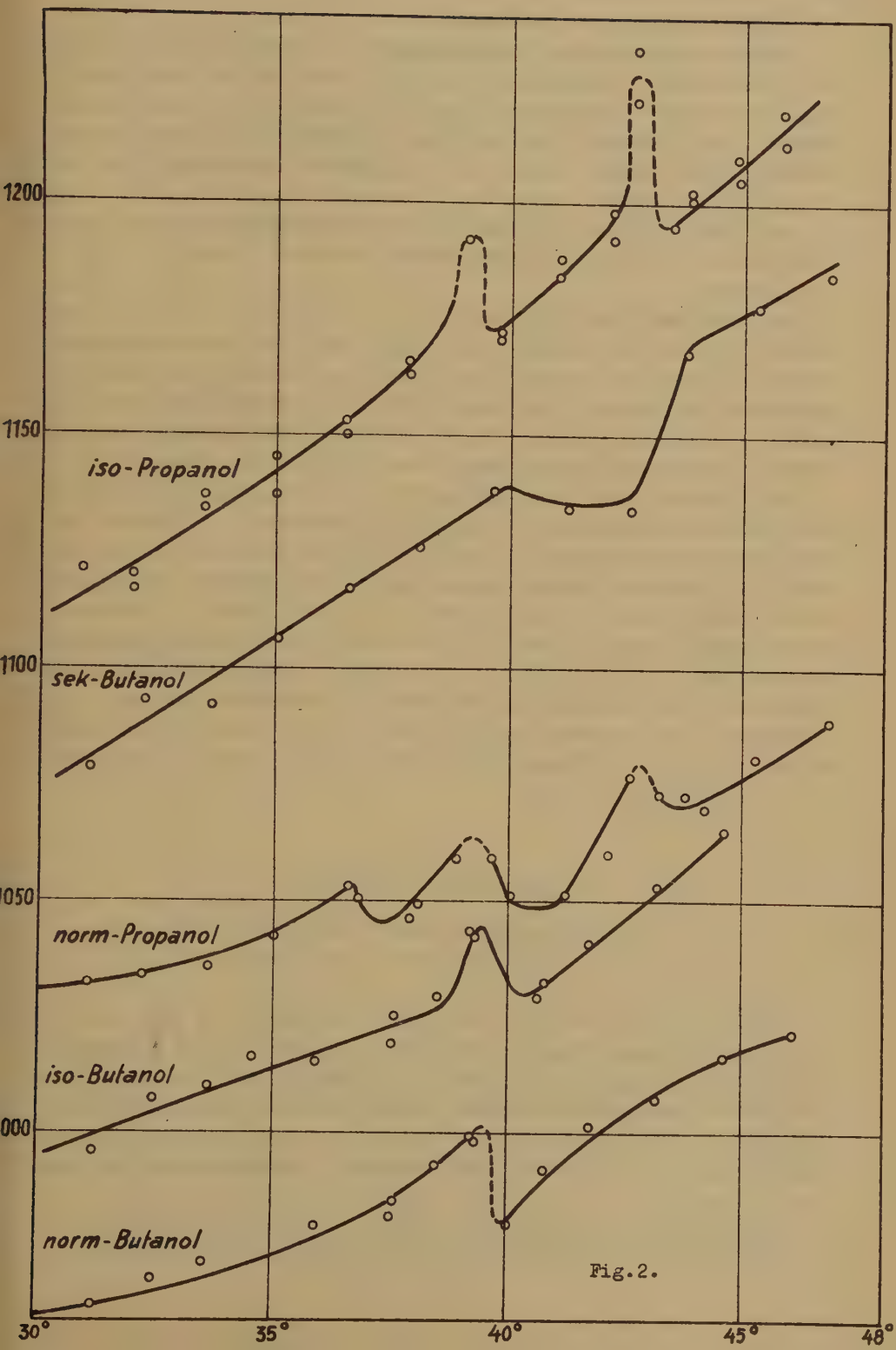

1200
1150
1100
1050
000
iso-Propanol
sek-Butanol
norm-Propanol
iso-Butanol
norm-Butanol
30°
35°
40°
45°
48°

Fig.2.

hole durch Meßfehler vorgetäuscht sind.

Wasser zeigte bei den Eichmessungen innerhalb der Fehlergrenzen vollkommen regelmäßige Ausdehnung. Nach Angaben von Magat[1] soll jedoch Wasser zwischen 35° und 40°C anomale Temperaturabhängigkeit verschiedener Eigenschaften (Brechungsindex, Kompressibilität, spezif. Wärme, Löslichkeit) aufweisen. Zur Nachprüfung des Verhaltens des Wassers haben wir mit einem Dilatometer von etwa 120 cm^3 Inhalt genaue Relativmessungen ausgeführt. In Fig.3 sind Relativwerte des Temperaturkoeffizienten des AK., also $\frac{1}{V} \cdot \frac{d^2V}{dT^2}$, aufgetragen.

Die Unregelmäßigkeiten sind zwar im Vergleich zur Streuung der Werte in den normalen Temperaturgebieten nur klein, sie können jedoch als eine Bestätigung der von Magat behaupteten Unregelmäßigkeit des Wassers zwischen 35° und 40°C gewertet werden. Es zeigt sich beim Wasser wieder wie beim Methylalkohol, daß die Lage der Unregelmäßigkeit nicht genau reproduzierbar ist.

Der größte Teil der übrigen Substanzen zeigte einen recht unregelmäßigen Temperaturverlauf der Ausdehnung; es konnten jedoch keine Zusammenhänge in den Unregelmäßigkeiten gefunden werden. Von besonderem Interesse ist, daß eine Substanz mit recht unregelmäßiger Ausdehnung, das Benzol, durch Lösung von geringen Mengen Methylalkohol einen regelmäßigen Verlauf der Ausdehnung annimmt, durch Methylalkohol also eine "Glättung" der Kurve des AK. bewirkt wird. Dieselbe Erscheinung konnte sodann auch an einer Lösung von Kupferchlorid in Methylalkohol beobachtet werden; die Lösung weist die Unregelmäßigkeit des reinen Methylalkohols bei 38° nicht mehr auf (Fig.4).

4. Diskussion.

Ausdehnungskoeffizient und Theorem der übereinstimmenden Zustände.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, auf Grund des Theorems der übereinstimmenden Zustände und im Anschluß an eine allgemeine Zustandsgleichung des Stoffes die Temperaturabhängigkeit der Dichte und damit den AK. α durch eine Formel exakt zu beschreiben. Eingehende Untersuchungen in dieser Richtung führte J.J. Saslawski[2] durch, der sich auch bemühte, Zusammenhänge zwischen

---

1) M.Magat, Journ.de Phys.6.179 1935 und Ann.de Phys.6.108 1936.
2) J.J.Saslawski, Z.phys.Chem.(A) 109,111,1924 u.113,111,1924.

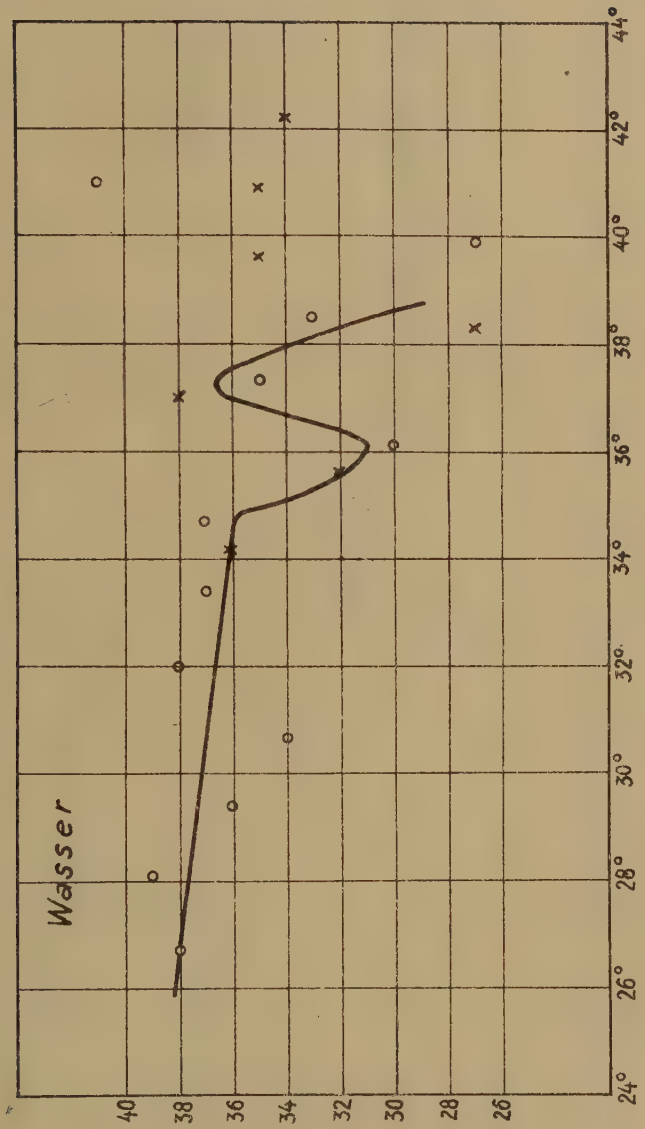


Fig. 3.

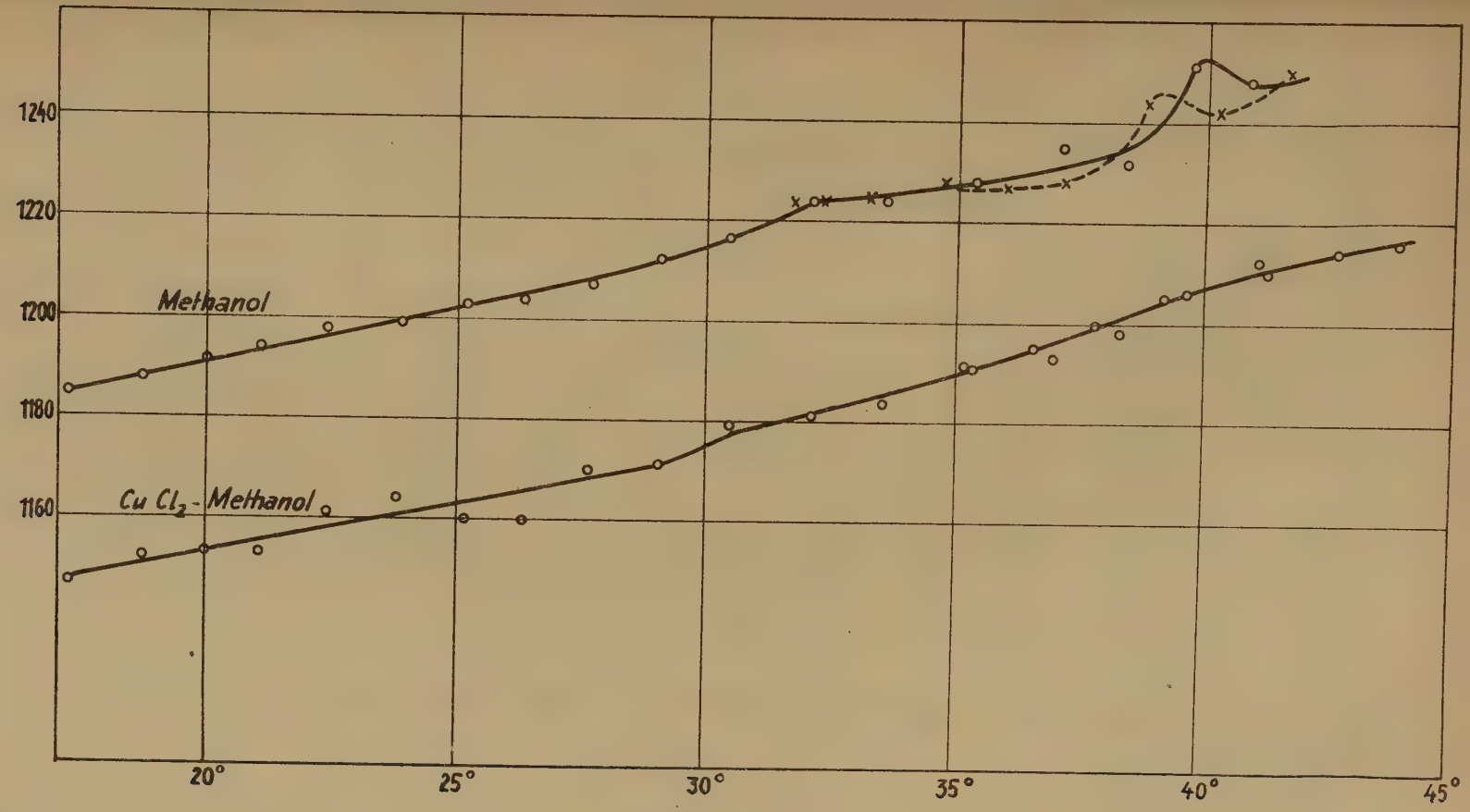

1240
1220
1200
1180
1160
Methanol
Cu Cl2 - Methanol
20°
25°
30°
35°
40°
45°

Fig.4.

Größe und Temperaturabhängigkeit des AK. und chemischer Struktur zu finden. Saslawski gibt zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit des AK. die Formel $\varkappa = \frac{1{,}365}{T \cdot T_o + 2{,}73\ T}$ an, in welcher $T_o = 1{,}05\ T_k$ (T_k absolute kritische Temperatur) und T die Beobachtungstemperatur ist. Diese Formel gibt für die meisten Substanzen mit einer Genauigkeit von etwa 5 % in dem Temperaturgebiet von -90^o bis $+200^oC$ wieder; lediglich die assoziierten Substanzen wie Alkohole und Säuren zeigen Abweichungen bis zu 40 %.

Daß indes das Theorem der übereinstimmenden Zustände nicht Grundlage und Ausgangspunkt einer theoretischen Erfassung der Eigenschaften von Flüssigkeiten sein kann, wird verständlich, wenn man seine Voraussetzungen näher betrachtet. Wie Kamerlingh Onnes schon 1888 gezeigt hat, leitet sich das Theorem aus dem "Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit" ab. Die allgemeine Gültigkeit einer Zustandsgleichung kann nur dann erwartet werden, wenn sich geometrische Gestalt, Abstände und kraftmäßige Verknüpfung der Moleküle aller Stoffe ähnlich sind oder, mit anderen Worten, wenn sämtliche Stoffe sich in ihrem molekularen Aufbau - nach Gestalt, Anordnung und Bindung - nur um Proportionalitätsfaktoren unterscheiden[1]. Wie nun der molekulare Aufbau der Bezugssubstanz beschaffen sein muß, darüber brauchen keine näheren Aussagen gemacht zu werden, womit man grundsätzlichen Schwierigkeiten einer molekularen Beschreibung des flüssigen Zustandes enthoben ist.

Das Theorem der übereinstimmenden Zustände wird in seiner allgemeinen Form nur von "normalen" Stoffen erfüllt; Stoffe, die assoziiert sind, oder einen niedrigen Siedepunkt haben (Helium), zeigen erhebliche Abweichungen. Aber auch für die normalen Stoffe gilt das Theorem nur in grober Annäherung; nicht nur die Erforschung der stofflichen - das sind im wesentlichen chemische - Eigenschaften aus dem Wesen des flüssigen Zustandes heraus, sondern auch die quantitativ - beschreibende, physikalische Erfassung der Eigenschaften von Flüssigkeiten muß auf grundsätzlich anderem Wege erfolgen, der nur durch eine Denkweise gefunden werden kann, deren Grundlagen und Ausgangspunkt, wenn die Betrachtung molekulartheoretisch durchgeführt werden soll, in den Q u a l i t ä t e n der Moleküle, unter denen Gestalt, Bewegung und Fähigkeit zur kraftmäßigen Verknüpfung im Vordergrund stehen, gesucht werden.

---

1) Nähere Ausführungen über das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit bei K.F.Herzfeld, Müller-Pouillet Lehrbuch der Physik 3,2 S.183, Braunschweig 1925.

Größe des Ausdehnungskoeffizienten und der molaren Ausdehnung.

Die Größe des Ausdehnungskoeffizienten ist in erster Linie bestimmt durch die Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle und durch die Größe und Art der zwischenmolekularen Kräfte. Aus der Größe der Ausdehnung von Ionenkristallen können wir schließen, daß die thermische Ausdehnung eines Stoffes, der aus hauptvalenzmäßig gebundenen Atomen aufgebaut ist, verhältnismäßig gering ist und daß deshalb die wesentlich größere Ausdehnung von Flüssigkeiten vorwiegend durch die Auflockerung nebenvalenzmäßiger Bindungen bestimmt wird: je mehr Moleküle in der Volumeneinheit sind, je kleiner also das Molekül ist, umso größer ist der Ausdehnungskoeffizient, wobei Art und Größe der zwischenmolekularen Bindung die Größe der - wahren - Ausdehnung mitbestimmen. Bei assoziierten Stoffen tritt wegen des Zerfalls von Assoziationskomplexen noch der Einfluß des scheinbaren Ausdehnungskoeffizienten hinzu.

Um nähere Aussagen über die zwischenmolekularen Vorgänge und damit über den molekularen Ordnungszustand zu erhalten, müssen wir die Ausdehnung auf molare Mengen beziehen, d.h. den in cm^3 zu messenden Betrag betrachten, um den sich ein Mol Substanz bei der Temperaturerhöhung um 1 Grad ausdehnt; diese Größe nennen wir die molare Ausdehnung. Damit schalten wir den Einfluß der Molekülgröße im wesentlichen aus, denn, wie ein Vergleich der molaren Ausdehnung von Kohlenwasserstoffen zeigt, spielt die Molekülgröße unmittelbar eine geringe Rolle. Wie die Verdampfungswärmen oder die Lage der Siedepunkte homologer Reihen zeigen, setzen sich die zwischenmolekularen Kraftwirkungen einigermaßen additiv aus den Anteilen (Inkrementen) der Atomgruppen zusammen, solange, wie bei den Kohlenwasserstoffen, nur Dispersionskräfte wirken[1]. Treten jedoch in den Molekülen polare Gruppen auf, so wirken außer den Dispersionskräften die wesentlich stärkeren Richtkräfte, die eine stärkere und definiertere Bindung (Assoziation) der Moleküle zur Folge haben; die Assoziation oder Bildung von Übermolekülen äußert sich, wie besonders bei den Alkoholen gezeigt werden wird, in einer kleinen molaren Ausdehnung. In nebenstehender Tabelle ist angegeben 1.) der AK., das ist die Ausdehnung pro Volumeneinheit, 2.) die molare Ausdehnung in cm^3 und 3.) die Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur und zwar ist angegeben,

---

1) Siehe hierzu Weghofers Ergebnisse an Messungen der Sublimationswärme (Diss. Halle 1938) und K.L.Wolf u.H.Weghofer, Z.phys. Chem. (B) 39.1938.

Tabelle I.

Ausdehnungskoeffizient α, molare Ausdehnung α_M und Temperaturabhängigkeit.

Flüssigkeit	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha_M \cdot 10^4 cm^3$	$\frac{\alpha_{40°} - \alpha_{20°}}{\alpha_{30°}} \cdot 100$
Pentan	1716	2010	
Hexan	1458	1930	
Heptan	1290	1940	
Octan	1195	1970	
Cyclohexan	1205	1303	5,3
Benzol	1215	1085	3,8
Dioxan	1098	935	2,9
Schwefelkohlenstoff	1182	714	5,2
Tetrachlorkohlenstoff	1195	1152	4,9
Wasser	207	33	33,3
Methylalkohol	1190	482	4,3
Äthylalkohol	1083	633	5,6
Propylalkohol	995	750	5,9
i-Propylalkohol	1065	827	9,8
n-Butylalkohol	948	873	4,3
i-Butylalkohol	968	895	6,2
sek.-Butylalkohol	1015	932	11,2
i-Amylalkohol	930	1010	4,7
tert.-Amylalkohol	1135	1232	7,8
Hexylalkohol	896	1117	5,8
Glykol	640	360	2,3
Glycerin	502	368	5,0
Äthyljodid	1184	952	4,2
Propylbromid	1244	1130	5,0
i-Propylbromid	1315	1232	5,9
Aceton	1435	1050	6,3
Methyläthylketon	1320	1182	5,5
Diäthylketon	1210	1277	3,6
Dipropylketon	1080	1508	3,2
Cyclohexanon	945	982	2,6

um wieviel sich die Ausdehnung von 20° auf 40°C in Prozenten der mittleren Ausdehnung ändert; da auf die Größe der Ausdehnung bezogen wird, ist es gleichgültig, ob die Ausdehnung pro Volumeneinheit oder pro Mol betrachtet wird.

Den Einfluß der Molekülgröße auf den AK. läßt am besten ein Vergleich der normalen Kohlenwasserstoffe erkennen; der AK. fällt stark mit wachsender Kettenlänge. Die molare Ausdehnung dagegen zeigt annähernd Übereinstimmung; die Werte weisen jedoch einen Gang mit einem Minimum beim Hexan auf, eine Erscheinung, die der Wärmeleitfähigkeit der normalen Alkohole parallel läuft, die mit dem Hexanol ein Minimum erreicht. Zur Erklärung muß wohl angenommen werden, daß die Bedingungen für eine Ringbildung des Moleküls für eine Kette von 6 Kohlenstoffatomen am günstigsten sind und daß daher ein merklicher Bruchteil der Moleküle eine dem Cyclohexan ähnliche Ringform aufweist. Welchen Einfluß ein Ringschluß hat, zeigt der Vergleich zwischen Hexan und Cyclohexan;

bei annähernd gleicher Molekülgröße zeigt Cyclohexan eine wesentlich kleinere molare Ausdehnung, da die scheibenförmigen Cyclohexanmoleküle sich gut und nahe zusammenlagern können, so daß infolge des kleinen Molekülabstandes der Dispersionseffekt, der mit der 6.Potenz der Entfernung abnimmt, gegenüber dem normalen Hexan stärkere zwischenmolekulare Bindung bewirkt. In noch stärkerem Maße gilt das für Benzol, da dassen C-Atome in einer Ebene liegen, also im Vergleich zur Sessel- oder Wannenform des Cyclohexans für die Packung noch günstiger liegen, und das Benzol drei starke polarisierbare Doppelbindungen aufweist, wodurch ebenfalls eine stärkere Bindung verursacht wird, da der Dispersionseffekt mit wachsender Polarisierbarkeit zunimmt[1].

Bei den drei folgenden, gleichfalls unpolaren Stoffen Dioxan, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff sind die Partialmomente in die Betrachtung einzubeziehen, die eine zusätzliche Anziehung durch Richtkräfte bewirken können. Das Dioxan zeigt deshalb eine kleinere molare Ausdehnung als Benzol.Beim Schwefelkohlenstoff können sich die Gruppenmomente in stärkerem Maße geltend machen, da die Moleküle sich wegen ihres geraden, stäbchenförmigen Baues gitterartig zusammenlagern und die polaren Gruppen sich daher räumlich sehr nahe kommen können. Auch die starke Anisotropie der Polarisierbarkeit des CS_2 hat eine Zusammenlagerung der Moleküle derart zur Folge, daß die Achsen größter Polarisierbarkeit, die für CS_2 mit den Längsachsen zusammenfallen,parallel liegen; dies konnte insbesondere Briegleb[2] an der Größe der molaren Kerrkonstante des reinen CS_2 in gasförmigen und flüssigen Zustand zeigen. CCl_4 zeigt im Vergleich zum CS_2 eine wesentlich größere molare Ausdehnung. Im CCl_4 sind die Gruppenmomente schwerer zugänglich als im CS_2, da die großen C -Atome einer Annäherung an das offenbar verhältnismäßig tiefliegende Partialmoment entgegenwirken, was besonders für den Fall der Wechselwirkung von CCl_4-Molekülen untereinander zu berücksichtigen ist[3].

Da die entassoziierende Wirkung der eben behandelten unpolaren

---

1) Über die Kraftwirkungen von Hexan,Cyclohexan und Benzol im Gas vergl. E.Steurer u. K.L.Wolf,Z.phys.Chem.39,1938.
2) G.Briegleb,Z.phys.Chem.(B)14,97,1931; ebenda 16,249,1932;Zwischenmolekulare Kräfte, Stuttgart 1937, S.195.
3) Briegleb (Zwischenmolekulare Kräfte S.61) weist darauf hin,daß die Wirkung der Partialmomente im CCl_4 viel geringer ist als im $Cl_2HC\ CH\ Cl_2$,das auch ein wesentlich besseres Lösungsmittel als CCl_4 ist. Über die Sonderstellung des CCl_4 als Lösungsmittel vergl. weiter unten.

Lösungsmittel zur Hauptsache von der Solvatationsenergie[1] abhängig ist, führt ein Vergleich zwischen entassoziierender Wirkung und molarer Ausdehnung zu weiteren Aufschlüssen. Die entassoziierende Wirkung auf assoziierte Dipolmoleküle nimmt in der Reihenfolge Cyclohexan, Hexan, CS_2, CCl_4, Benzol, Dioxan zu, während die Reihenfolge für die Abnahme der molaren Ausdehnung der reinen Flüssigkeiten Hexan, Cyclohexan, CCl_4, Benzol, Dioxan, CS_2 ist. Diese unterschiedliche Reihenfolge ist dadurch bedingt, daß sich der sterische Bau des Moleküls bei der Solvatation anders auswirkt als bei der Assoziation gleichartiger Moleküle. Die Cyclohexanmoleküle können sich zwar gut untereinander lagern, für die Bildung von Solvatationskomplexen ist das Hexan aber offenbar günstiger gebaut. Ebenso können sich die CS_2-Moleküle außergewöhnlich gut gegenseitig zusammenlagern, während die Bedingungen für die Bildung einer Solvathülle nicht so günstig sind[2].

Tetrachlorkohlenstoff verhält sich im Vergleich zur entassoziierenden Wirkung in der Ausdehnung normal und nimmt also hier - anders wie bei anderen Erscheinungen (Molpolarisation, Dichte, Mischungswärmen) - keine Sonderstellung ein. Die Molpolarisation von Alkoholen in CCl_4 zeichnet sich dadurch aus, daß das Maximum der Polarisation des gelösten Alkohols recht hoch im Vergleich zum verhältnismäßig schwachen Minimum ausgebildet ist. Die Molpolarisation ändert sich damit in CCl_4 mit der Konzentration grundsätzlich ähnlich wie im Benzol, in welchem allerdings das Minimum fast nicht mehr ausgeprägt ist. Diese Ähnlichkeit im Verhalten deutet darauf hin, daß für das hohe Maximum in CCl_4 wie beim Benzol die hohe Polarisierbarkeit des CCl_4 verantwortlich zu machen ist, die recht stabile Solvatationskomplexe zur Folge hat. Im Gegensatz zum Benzol sind aber nach Aussage der Molpolarisation in CCl_4 auch die unpolaren Alkoholzweiermoleküle stabil. Die große Stabilität dieser unpolaren Komplexe zeigen auch die Mischungswärmen der Alkohole mit CCl_4; aus diesen Messungen folgt, daß volle Entassoziation der Alkoholmoleküle im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln erst bei auffallend geringen Konzentrationen des Alkohols eintritt[3].

Die Reihe der normalen Alkohole - die verzweigten Alkohole werden im nächsten Abschnitt behandelt - zeigt recht deutlich die

---

1) Näheres s. Wolf, Frahm, Harms loc.cit.
2) S. auch E.Steurer u. K.L. Wolf, loc.cit.
3) Briegleb (Zwischenmolekulare Kräfte S.65) betrachtet auch die Möglichkeit, daß die Sonderstellung des CCl_4 mit Winkeldeformationen, wie sie beim Sn Cl_4 festgestellt sind, zusammenhängt.

unterschiedliche Bedeutung des Ausdehnungskoeffizienten und der molaren Ausdehnung. Während der AK. mit steigender Zahl der C-Atome regelmäßig abnimmt, wächst die molare Ausdehnung stark an. Alle Alkohole zeigen eine recht kleine molare Ausdehnung, weil sie tatsächlich nicht aus den gewöhnlichen, Avogadroschen Molekülen des Alkoholdampfes, sondern aus Übermolekülen bestehen, so daß bei der Berechnung der molaren Ausdehnung ein größeres wirksames Molekulargewicht einzusetzen wäre.

Eine noch stärkere Assoziation als für die einwertigen Alkohole ist für Glykol, Glycerin und Wasser anzunehmen, die die kleinste molare Ausdehnung unter den angeführten Substanzen aufweisen. Die starke Assoziation des Glykols ist wahrscheinlich als eine Art Kettenassoziation zu verstehen, indem Übermoleküle von der Form gebildet werden; auch für die Assoziation des Glycerins lassen sich ähnliche Modelle bauen. Die abnormen Eigenschaften von Wasser in der Ausdehnung haben zu speziellen Vorstellungen über den molekularen Aufbau des Wassers[1] geführt. Wasser kann auch als der niedrigste einwertige Alkohol aufgefaßt werden, denn es unterscheidet sich vom Methanol, wie Äthanol, durch eine CH_2-Gruppe. Andererseits unterscheidet sich Wasser von den einwertigen Alkoholen wesentlich dadurch, daß zwei polare OH-Gruppen vorhanden sind, wodurch es den zweiwertigen Alkoholen ähnlich wird. Da die OH-Gruppen durch ihre starken Richtkräfte das Verhalten dieser Substanzen in erster Linie bestimmen, ist ein Verständnis der Eigenschaften des Wassers von dem Glykol her vielleicht am ehesten möglich.

Eine wesentlich höhere molare Ausdehnung und damit geringere Assoziation als die Alkohole weisen die gemessenen Halogenderivate auf. Das ist in Übereinstimmung mit anderen Befunden, aus denen auf den Grad der Assoziation dieser Verbindungen geschlossen werden kann. Die geringere Assoziation ist deshalb bemerkenswert, weil die Größe der Dipolmomente nicht geringer ist als die der Alkohole ($\mu \approx 1{,}7 \cdot 10^{-18}$). Auch hier machen sich sterische Einflüsse wieder stark geltend: das Moment der C-Hal-Bindung liegt nicht so sehr an der Moleküloberfläche wie das der OH-Bindung. Auch die Ketone sind in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen[2] trotz des hohen Moments ($\mu \approx 2{,}7 \cdot 10^{-18}$) weniger assoziiert als die Alkohole. Cyclohexanon, das außer der für die Packung günstige Scheibenform eine verhältnismäßig wenig abge-

---

1) S. Bernal u. Fowler, Journ.chem.Phys.1.515.1933.
2) Vergl. Wolf, Frahm, Harms loc.cit.

schirmte C=O-Gruppe besitzt, zeigt die niedrigste molare Ausdehnung der Ketone.

Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung.

Nähere Kenntnis über die molekularen Vorgänge bei der Ausdehnung gewinnen wir aus der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung, die in der 4. Spalte der Tabelle angegeben ist. Beim Vergleich der untersuchten Flüssigkeiten fällt auf, daß die Substanzen mit Ausnahme von iso-Propanol, sek-Butanol und tert.-Amylalkohol eine wenig voneinander abweichende Temperaturabhängigkeit aufweisen. Diese drei vom allgemeinen Verhalten abweichenden Flüssigkeiten sind verzweigte Alkohole, die sich auch in anderer Hinsicht durch abweichendes Verhalten auszeichnen. Aufschlüsse über die Assoziationsform der Alkohole in Lösung und in reinem Zustand ergeben sich aus Messungen der Molpolarisation. Aus der Tiefe des Minimums und der Steilheit des Abfalls zum Minimum der Molpolarisationskurve der unverzweigten Alkohole in Hexan ergibt sich, daß die Zahl der momentlosen Assoziate mit steigender Kettenlänge abnimmt, dagegen die Bildung der momentbegabten Komplexe begünstigt wird. Zu denselben Ergebnissen führen die Messungen der Orientierungspolarisation reiner Alkohole[1]. Die Orientierungspolarisation des reinen Alkohols beträgt bei 30°C für 1 Mol

Methanol 29,04 cm^3	norm-Propanol 48,10 cm^3
Äthanol 39,74 "	norm-Butanol 56,12 ".

Die Abnahme der momentlosen Assoziate mit steigender Kettenlänge ist zum Teil auf die größere Zahl der CH_2-Gruppen zurückzuführen, welche die OH-Gruppen abschirmen[2]. Den gleichen Einfluß müssen aber die CH_2-Gruppen auf die polare Assoziation ausüben. Das gut ausgeprägte Maximum der Alkohole mit längeren Kohlenwasserstoffketten zeigt, daß die Abschirmung der OH-Gruppen durch CH_2-Gruppen wohl allgemein den Assoziationsgrad herabsetzt, aber offenbar doch bei unverzweigter Kette die Bildung momentloser Doppelmoleküle stärker beeinträchtigt als die Bildung polarer Doppelmoleküle; diese Änderung des Verhältnisses von polaren zu unpolaren Doppelmolekülen ist durch schlechtere Stoßausbeute bei der Assoziation allein nicht zu erklären. Dazu muß nicht nur die Bildungswahrscheinlichkeit, sondern auch die Zerfallswahrscheinlichkeit,

---

1) Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935.
2) K.L. Wolf und W. Herold, Z. phys. Chem. B. 27. 58. 1934, O. Fuchs u. K.L. Wolf, Hand- und Jahrbuch chem. Physik 6 I S. 430.

das ist die Stabilität, der Assoziate geprüft werden, die ihrerseits stark von der räumlichen Gestalt der Assoziate abhängen könnte. Vergleichen wir die Form der polaren mit der Form der unpolaren Assoziate , so kommen wir leicht zu der Erkenntnis, daß die Stabilität der unpolaren Doppelmoleküle gegen thermische Stöße umso geringer ist als die der polaren, je länger die Kohlenwasserstoffkette ist; denn:

1. wegen der größeren Länge kommt es zuweilen zur Häufung der Oszillationsenergie, die ein Zerbrechen des Doppelmoleküls zur Folge haben kann.

2. Das unpolare Doppelmolekül besitzt von der schwächsten Stelle her, der OH-OH-Bindung, gesehen in den langen Kohlenwasserstoffketten zwei Hebelarme, die um so länger sind, je mehr CH_2-Gruppen das Molekül hat[1]; je länger der Hebelarm ist, um so größer ist aber die Wahrscheinlichkeit des Bruchs der Doppelmoleküls bei Beanspruchung des Moleküls durch Stöße, wobei das Molekül an der Stelle der schwachen Bindung zerfällt, d.h. entassoziiert wird.

Bei den polaren Assoziaten unterstützen die von CH_2-Ketten getätigten Dispersionskräfte den Zusammenhalt der Doppelmoleküle. Anhäufung von Oszillationsenergie an der Stelle der OH-OH-Bindung führt nicht so ohne weiteres zur sofortigen Entassoziation. Weiter sind keine freien Hebelarme um die OH-OH-Bindung ausgebildet und die Wahrscheinlichkeit für einen zum Zerfall führenden, wirksamen Stoß durch die Nachbarmoleküle ist jetzt recht gering und wenig beeinflußt durch die Kettenlänge der Moleküle. Ein wesentlicher Grund für das verschiedene Verhalten normaler und verzweigter Alkohole ist nach den dargelegten Vorstellungen in dem Unterschied in der Moleküllänge zu suchen. Die momentlosen Doppelmoleküle des kürzeren iso-Propanols besitzen gegenüber den momentlosen Doppelmolekülen des norm-Propanols eine größere Beständigkeit, die in der Molpolarisation darin zum Ausdruck kommt, daß das Minimum des iso-Propanols besonders tief liegt. Norm-Propanol bevorzugt dagegen die Bildung polarer Molekülkomplexe. Die Tatsache, daß iso-Propanol in allen untersuchten Lösungsmitteln eine, absolut gerechnet, größere Mischungswärme ergibt, als norm-Propanol (iso-Propanol - 5,75 $\frac{Cal}{Mol}$, norm-Propanol - 5,50 $\frac{Cal}{Mol}$ in Hexan[2]) bestätigt diese Vorstellungen.

Eine Erklärung dieser Ergebnisse durch die Annahme, daß der große Absolutwert der Mischungswärme des iso-Propanols durch eine

---

1) Dabei darf man sich die CH_2-Kette nicht als starren Hebelarm vorstellen; bei der freien Drehbarkeit der CH_2-Gruppen wird immer ein Teil der Moleküle seine CH_2-Gruppen verknäueln.

2) H.Pahlke, Diss.Kiel 1935.

im Vergleich zum norm-Propanol geringere Solvatationsenergie, die als positive Wärmetönung die negative Mischungswärme verkleinert, verursacht würde[1], ist nach neuen Gasdruckmessungen[2] nicht mehr möglich. Nach diesen Messungen am Gaszustand, bei denen eine Solvatation nicht vorhanden ist, zeigt iso-Propanol bei geringen Drucken stärkere Abweichungen vom idealen Verhalten als norm-Propanol und zeigt damit im Vergleich zu norm-Propanol ein ganz ähnliches Verhalten wie in der Molpolarisation im flüssigen Zustand.

Nach denselben Grundsätzen lassen sich auch Molpolarisation und Dichten der Butanole verstehen. Norm-Butanol zeigt nur ein schwaches, sekundär und tert. Butanol zeigt ein ausgeprägtes Minimum in der Molpolarisation. Auch die auffallende Tatsache, daß die Dichte von norm-Butanol (ϱ = 0,804) kleiner ist als die Dichte von sek. Butanol (ϱ = 0,808) - obgleich sich rein mechanisch ein gestrecktes Molekül mit den vielen Möglichkeiten freier Drehbarkeit besser packen lassen sollte als ein verzweigtes - erklärt sich daraus, daß die unpolaren Doppelmoleküle des sek. Butanols stabiler sind und sich fester packen, mit der experimentell begründeten Annahme[3], daß die Raumersparnis bei der unpolaren Assoziation größer ist als bei der polaren. Für den Tert.-Amylalkohol darf man ähnliche Verhältnisse wie für den tert.-Butylalkohol annehmen, wofür z.B. der Vergleich der größeren Dichte des Tert.Amylalkohols (ϱ = 0,812) mit der geringeren Dichte des iso-Amylalkohols (ϱ = 0,810) spricht, obgleich der erste Alkohol sperriger gebaut ist[4]. Es steigert sich jedoch die Möglichkeit der Induktionswirkung der OH-Gruppen, und es kann die größere Dichte des tert.-Amylalkohols dadurch zustande kommen, daß die Induktionswirkung der OH.-Gruppe beim tert.Amylalkohol sterisch begünstigt ist.

Eine Bestätigung finden die aus Mischungswärmen und Molpolarisation erhaltenen Aussagen über die Assoziation der Alkohole durch Messungen der Ultrarotabsorption an Lösungen von Methanol und Äthanol in CCl_4[5]. Aus der Intensität einer scharfen Absorptionsbande bei 9750 Å, die der Hydroxylgruppe der nichtassoziierten (Avogadroschen) Moleküle zugeschrieben wird, lassen sich

---

1) H.Pahlke loc.cit S.43.
2) s. E.Steurer u. K.L. Wolf loc.cit.
3) Wolf, Frahm, Harms loc.cit.
4) Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß der Einfluß der OH-Gruppen gegenüber der Zahl der CH_2-Gruppen infolge sterischer Abschirmung wesentlich abnimmt.
5) J.Errera u. P.Mollet, Nature 138,882.1936. R.Badger u.S.Bauer, Journ.Chem.Phys.5 (1937) S.605 u.839; vergl. auch Wolf, Frahm, Harms loc.cit. S.285.

Schlüsse auf die Assoziation von die Hydroxylgruppe enthaltenden Molekülen ziehen. Die reinen niederen Alkohole zeigen im flüssigen Zustand keine Absorptionsbande bei 9750 Å, woraus zu folgern ist, daß Einermoleküle nicht in merklicher Anzahl vorhanden sind. Erst bei norm-, sek.- und tert.-Amylalkohol konnte eine Absorptionsbande dieser Wellenlänge festgestellt werden, und zwar steigt ihre Intensität in der angegebenen Reihenfolge, woraus geschlossen werden kann, daß in derselben Reihenfolge der Bruchteil der Einermoleküle zunimmt[1].

Es ergibt sich also aus der Betrachtung der Molpolarisation, der Dichten und der Ultrarotabsorption der Alkohole, daß die Längen der CH_2-Ketten einen wesentlichen Einfluß auf Art und Grad der Assoziation haben. Bei den niederen und kurzen verzweigten Alkoholen liegen bei Zimmertemperatur vornehmlich durch reine Richtkräfte verbundene momentlose Assoziate vor, bei den höheren normalen Alkoholen durch Richt- und Dispersionskräfte verbundene polare Assoziate. Temperaturerhöhung bewirkt durch Vermehrung der kinetischen Energie der Teilchen einen Zerfall von Übermolekülen. Aus den Untersuchungen über Dissoziation von Gasen - als eingehend untersuchtes Beispiel sei auf die eingangs behandelte Dissoziation des Stickstofftetroxydes N_2O_4 verwiesen - weiß man nun, daß der Zerfall der Mehrzahl der Moleküle in einem mehr oder weniger engen Temperaturgebiet stattfindet und die Zahl der pro Grad Temperaturerhöhung dissoziierenden Moleküle ein deutliches Maximum aufweist (für N_2O_4 bei etwa 60°C). Entsprechendes sollte für den Zerfall der Übermoleküle gelten. Die Lage des Temperaturbereiches, bei welcher der Zerfall der Übermoleküle bei Temperatursteigerung am schnellsten erfolgt, ist wesentlich bestimmt durch die Größe der Bindungsenergie und die Gestalt der Übermoleküle, im Fall der momentlosen Alkoholdoppelmoleküle also außer durch den Richteffekt durch die Länge der Kohlenwasserstoffketten. Aus den kleinen Bruchteilen an unpolaren Übermolekülen der höheren Alkohole wäre zu schließen, daß der größte Teil der unpolaren Übermoleküle der höheren Alkohole schon unterhalb Zim-

---

1) Für die Butanole liegen derartige Messungen nicht vor. Es besteht die Aussicht, daß sich durch eine Erweiterung des Meßmaterials der Ultrarotabsorption in Verbindung mit anderen Untersuchungen quantitative Ergebnisse über Assoziation reiner Flüssigkeiten sowie in Lösung ergeben. Badger und Bauer (loc. cit.S.605) erhielten durch Messung der Intensität der Absorptionsbande bei 9750 von gasförmiger Essigsäure denselben Assoziationsgrad der Essigsäure, wie er aus Dampfdichtemessungen von anderen Autoren vorher angegeben war.

mertemperatur zerfallen ist. Da die polaren Assoziate fast keine für thermische Stöße wirksamen Hebelarme besitzen, ist zu erwarten, daß sie bei Zimmertemperatur noch verhältnismäßig stabil sind und erst bei höherer Temperatur merkbar zerfallen. Ein Zerfall von Molekülkomplexen bewirkt zunächst nur eine Vergrößerung des Ausdehnungskoeffizienten, jedoch keine Vergrößerung der Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung. Durch einen Zerfall der Molekülkomplexe, die anschaulich als Übermoleküle bezeichnet werden können, wird aber die Zahl der selbständigen Teilchen pro Volumeneinheit[1] erhöht, womit gemäß der Zahl der neu entstehenden selbständigen Teilchen auch eine Vergrößerung der wahren Ausdehnung verbunden ist. Das bedeutet abef Abhängigkeit der Ausdehnung von der Temperatur.

Die g r ö ß e r e Ausdehnung der verzweigten Alkohole gegenüber den normalen ist nicht etwa, wie man zunächst vermuten könnte, auf geringere zwischenmolekulare Kräfte der verzweigten Alkohole zurückzuführen - die absolut gerechnet größere Mischungswärme des iso-Propanols und die höhere Dichte des sek.-Butanols beweisen das Gegenteil - sondern auf den großen Anteil der Ausdehnung, die durch den Zerfall von Komplexen bedingt ist. Die oben erwähnte, auffallend starke Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung der verzweigten Alkohole ist die weitere Folge des Komplexzerfalls. Der gegenüber den normalen Alkoholen starke Zerfall unpolarer Übermoleküle bei Temperaturerhöhung äußert sich auch in der Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation. Vergleicht man die Größe der Orientierungspolarisation für ein Mol Alkohol für den unverdünnten, reinen Alkohol mit der für den auf unendliche Verdünnung in einem unpolaren Lösungsmittel extrapolierten Wert und betrachtet die Differenzen D dieser Werte bei 7°C und bei 30°C, so ergibt sich, wenn wir die Temperaturabhängigkeit der Differenzen hinzufügen, folgende Tabelle:

	D (7°)	D (30°)	D
Äthanol	26,2	20,9	5,3
n-Propanol	15,2	10,3	4,9
i-Propanol	11,2	8,3	2,9
n-Butanol	7,5	3,2	4,3

Die ungewöhnlich kleine Temperaturabhängigkeit der Differenz beim i-Propanol ist dadurch zu erklären, daß der verhältnismäßig starke Zerfall momentloser Übermoleküle der gewöhnlichen durch Tempera-

---

1) Wird auf ein Grammol bezogen, so bedeutet ein Zerfall von Übermolekülen ebenfalls eine Vermehrung der Teilchenzahl.

turerhöhung bewirkten Abnahme der Orientierungspolarisation durch Bildung momentbegabter Einermoleküle entgegenwirkt.

Die Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung der normalen Alkohole läßt sich ebenfalls nach diesen Anschauungen verstehen. Vom Methanol bis zum Propanol nimmt die Temperaturabhängigkeit zu, um beim Butylalkohol wieder abzusinken. Hieraus ist zu schließen, daß die unpolaren Doppelmoleküle des Methanols, da sie nur verhältnismäßig kurze Hebelarme ausgebildet haben, ziemlich stabil sind und erst bei höherer Temperatur, die unpolaren Übermoleküle des n-Propanols bei Zimmertemperatur am stärksten zerfallen, während die unpolaren Übermoleküle des n-Butanols schon unterhalb Zimmertemperatur zum wesentlichen Teil zerfallen sind. Das Temperaturgebiet des stärksten Zerfalls verschiebt sich also für die normalen Alkohole mit steigender Kettenlänge von höherer Temperatur über Zimmertemperatur zu niederer Temperatur. Im Gegensatz zu den Propanolen zeigen norm- und iso-Propylbromid etwa gleiche Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung, da sich bei diesen Stoffen wesentlich nur die Dispersionskräfte auswirken können, die Richtkräfte dagegen von untergeordneter Bedeutung sind. Die kleine Ausdehnung des iso-Propylbromids ist auf geringere zwischenmolekulare Kräfte zurückzuführen, da sich die verzweigte Kette schlechter als die unverzweigte packen kann und die Dispersionskräfte geringer sind.

Das Verhalten der Ketone ist durch die Zahl der bei Zimmertemperatur assoziierten Komplexe bestimmt. Da die Ketone umso stärker assoziiert sind, je weniger die C=O-Gruppe abgeschirmt ist, d.h. je weniger CH_2-Gruppen vorhanden sind, nimmt die Temperaturabhängigkeit mit steigender Zahl der CH_2-Gruppen ab. Der Ringschluß beim Cyclohexanon wirkt wie in der Größe der Ausdehnung wie eine Vermehrung der CH_2-Gruppen.

Spezifische Wärmen:

Wie schon eingangs betont wurde, entspricht der Zerlegung in wahre und scheinbare Ausdehnung die Unterscheidung von wahrer und scheinbarer spezifischer Wärme. Es müssen also die verzweigten Alkohole, deren größere Ausdehnung auf den starken Zerfall von Übermolekülen zurückgeführt wurde, gleichfalls sich durch eine größere spezifische Wärme gegenüber den isomeren, normalen Alkohole auszeichnen. Die spezifischen Wärmen c_p in folgender Tabelle bestätigen die Folgerung

norm-Propanol	(20°)	0,579 cal
iso -Propanol	(18°)	0,650 "
tert-Butanol	(25-45°)	0,772 "
norm-Amylalkohol	(25°)	0,567 "
tert-Amylalkohol	(20°)	0,662 "
norm-Butanol	(20-114°)	0,689 "
iso -Butanol	(21-119°)	0,716 " .

Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

Während die G r ö ß e der wahren molaren Ausdehnung entscheidend durch die zwischenmolekularen Kräfte bestimmt wird - die Molekülgestalt soll wesentlich nur durch den Einfluß auf die zwischenmolekularen Kräfte eingehen - ist für die Viskosität neben den zwischenmolekularen Kräften die Gestalt der Moleküle von Bedeutung, und gerade unterschiedliches Verhalten einer Flüssigkeit in der Ausdehnung und Viskosität läßt erkennen, welche Bedeutung den zwischenmolekularen Kräften und der Molekülgestalt jeweils zukommt.

Die Größe der Viskosität ist wie die - nicht auf molare Mengen bezogene - Ausdehnung bestimmt durch die Größe des Moleküls und die zwischenmolekularen Kräfte[1]; sie zeigt, wenn auch im reziproken Sinn, dasselbe Bild wie die Ausdehnung. Es sei im folgenden die Temperaturabhängigkeit der Viskosität betrachtet, die in Tabelle 2 zusammen mit den Viskositäten für diejenigen Temperaturen angegeben ist, die zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit herangezogen wurden. Die Zahlen der 4.Spalte geben an, um wieviel sich die Viskosität in Prozenten der Viskosität der Mitteltemperatur ändert, wenn die Temperatur um 10° erhöht wird; als Viskosität der Mitteltemperatur ist, soweit vorhanden, die experimentell gefundene gewählt, anderenfalls wurde sie (bei den mit Stern versehenen Zahlen) aus den angegebenen Viskositäten gemittelt, wobei der Fehler gering ist. Desgleichen kann, wie an experimentellen Daten geprüft wurde, vernachlässigt werden, daß sich bei der Berechnung der Temperaturabhängigkeit wenig verschiedene mittlere Temperaturen ergeben.

Wegen der Lockerung der zwischenmolekularen Kräfte nimmt die Viskosität von Flüssigkeiten im Gegensatz zu derjenigen von Gasen mit steigender Temperatur ab. Die Kohlenwasserstoffe zeigen mit

---

1) Es läßt sich analog zur molaren Ausdehnung auch eine molare Viskosität definieren, aus der sich weitere Schlüsse über den Einfluß der verschiedenen Faktoren ziehen lassen. Vergl. Harms, Rössler, Wolf, Z.f.phys.Chem.(B) 40 1938.

Tabelle II.

Temperaturabhängigkeit der Viskosität [1].

Flüssigkeit	Visk.bei T_1 (°C)	Visk.bei T_2 (°C)	Temperaturabhgk.	Autoren
Pentan	$0,00262_{(10)}$	$0,00220_{(30)}$	8,8	Thorpe u. Rodger 1894
Hexan	0,00326	0,00271	9,3	
Heptan	0,00416	0,00341	10,0	
Octan	0,00542	0,00433	11,3	
Cyclohexan	$0,01056_{(15)}$	$0,00820_{(30)}$	10,0	Timmermann u. Martin 1926
Benzol	0,00654	0,00498	14	Thorpe u.Rodger
Dioxan	0,0126	0,00917	16	Herz u.Lorentz
CS_2	$0,00376_{(19,99)}$	$0,00317_{(45,96)}$	6,6×	Thorpe u.Rodger
CCl_4	0,00969	0,00739	13,6	Titani 1927
Wasser	0,01005	0,00656	22	Bingham u.White 1912
Methanol	0,00596	0,00457	14	Thorpe u.Rodger 1894
Äthanol	0,01194	0,00831	19	
Propanol	0,02256	0,01405	24	
iso-Propanol	0,02370	0,01331	30	
norm-Butanol	$0,03379_{(15)}$	$0,02271_{(30)}$	26×	Timmermann u. Martin 1928
iso-Butanol	$0,04703_{(15)}$	$0,02876_{(30)}$	32×	
sek-Butanol	$0,04210_{(15)}$	$0,03180_{(30)}$	19×	
tert-Butanol	$0,03350_{(15)}$	$0,02104_{(30)}$	46×	Thorpe u. Rodger
norm-Amylalkohol	$0,0465_{(15)}$	$0,0299_{(30)}$	26×	Timmerm.u.Henn.-Roland 1933.
iso-Amylalkohol	0,04342	0,02415	28	Thorpe u.Rodger
tert-Amylalkohol	0,04643	0,02046	43	Timm.u.Henn.-Rol.1933
Glykol	0,199	0,0913	41	Bingham u. Fornwalt
Glycerin	$14,9_{(20)}$	$6,29_{(30)}$	90	Ley u.Kirchner 1928
Äthyljodid	0,00593	0,00495	9,1	Thorpe u.Rodger
Propyljodid	0,00524	0,00433	9,6	
iso-Propyljodid	0,00489	0,00403	9,7	
Aceton	$0,00337_{(15)}$	$0,00295_{(30)}$	8,8×	Timmermann u. Martin 1928
Methyl-Äthyl-Keton	$0,00423_{(15)}$	$0,00365_{(30)}$	9,8×	
Diäthylketon	$0,00493_{(15)}$	$0,00423_{(30)}$	10,2×	Timm.u.Henn.-Rol.1933
Dipropylketon	0,00736	–	–	Gartenmeister
Cyclohexanon	$0,0230_{(17,3)}$	$0,0155_{(39,1)}$	18×	Herz u.Bloch 1924

1) Die Indices geben die zugehörige Temperatur an; fehlt der Index, so bezieht sich der erste Wert auf 20°C und der zweite auf 40°C.

steigender Zahl der CH_2-Gruppen eine größere Temperaturabhängigkeit oder mit anderen Worten eine steilere Viskositätskurve[2]. Das

2) In den Arbeiten über Schmiermittel wird die Temperaturabhängigkeit der Viskosität durch die Neigung der Viskositätskurve gekennzeichnet.

ist wesentlich so zu verstehen, daß sich eine Lockerung der zwischenmolekularen Bindungen um so mehr auswirkt, je größer die Viskosität ist, was auch nicht dadurch ausgeglichen wird, daß die Temperaturabhängigkeit schon auf die Größe der Viskosität bezogen wird; im besonderen weisen hierauf die Viskositäten von Glykol und Glycerin hin, deren Temperaturabhängigkeit im Vergleich zu der der übrigen Substanzen auffallend groß ist.

Von den unpolaren Substanzen hat CS_2 eine auffallend geringe Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Die Erklärung hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß die assoziierten, gestreckten CS_2-Moleküle, die parallel zu einander orientiert sind[1], aneinander vorbeigleiten können und somit durch die Orientierung gewissermaßen eine "Schmierung" bewirkt ist, die auch Ursache der geringen Größe der Viskosität ist. Durch Temperaturerhöhung wird der Grad der Assoziation und damit die Orientierung herabgesetzt, was an sich eine Erhöhung der Viskosität zur Folge hat und dem Abfall der Viskosität mit der Temperatur entgegenwirkt; Zusammen gibt das eine kleine Temperaturabhängigkeit, so daß unter sämtlichen angeführten Flüssigkeiten CS_2 die kleinste Temperaturabhängigkeit der Viskosität hat. Einen ähnlichen Effekt, wenn auch in schwächerem Maße, sollte man bei Benzol und Dioxan erwarten. Nun zeigen aber die geringen Temperaturkoeffizienten der Ausdehnung, daß eine Entassoziation von Molekülen, die für den Effekt erforderlich ist und beim CS_2 durch die starke Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung erwiesen ist, beim Benzol und Dioxan nur in geringem Grade sich vollzieht, was verständlich ist, da die Benzol-und Dioxankomplexe durch Dispersionskräfte, die CS_2-Moleküle zum Teil durch temperaturabhängige Richtkräfte zusammengehalten werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der normalen Alkohole nimmt bis zum Butanol mit steigender Kettenlänge zu, was zwei in gleicher Richtung wirkende Ursachen hat; 1. mit steigender Kettenlänge erhöht sich die Viskosität und damit die Temperaturabhängigkeit, 2. das Temperaturgebiet des stärksten Zerfalls der unpolaren Übermoleküle wandert mit wachsender Kettenlänge von höherer Temperatur zur Zimmertemperatur. Norm.-Butyl- und norm-Amylalkohol zeigen kaum noch einen größeren Temperaturkoeffizienten, da sie bereits zur Hauptsache aus polaren, relativ stabilen Komplexen bestehen und die unpolaren schon in der Mehrzahl unterhalb Zimmertemperatur zerfallen sind. Ein ähnlicher Effekt wie beim CS_2 kann hier nicht erwartet werden, da die Alkoholmoleküle

---

1) Vergl. Briegleb loc.cit. S.195.

gewinkelt gebaut sind und schwerlich im assoziierten Zustand aneinander vorbeigleiten können. Die verzweigten Alkohole iso-Propanol und tert-Amylalkohol, die sich durch große Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung auszeichneten, haben auch eine starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität; beide Alkohole haben bei 20°C eine höhere, bei 40°C eine geringere Viskosität als der isomere, normale Alkohol. Sek-Butanol dagegen, das die größte Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung unter allen untersuchten Substanzen aufwies, zeigt, verglichen mit den übrigen Butanolen, eine recht flache Viskositätskurve. Dieser unterschiedliche Temperatureinfluß bietet ein gutes Beispiel für den zuweilen entscheidenden Einfluß der Gestalt auf die Viskositätseigenschaften einer Flüssigkeit. Beim sek-Butanol ist gegenüber norm-Butanol nach den obigen Darlegungen die Bildung von unpolaren Doppelmolekülen von der Form $\overline{\quad\text{U}\quad}$ begünstigt, wobei die OH-Gruppen der Doppelmoleküle nach außen abgeschirmt sind und die CH_2-Gruppen parallel liegen. Das Doppelmolekül wirkt also auf seine Nachbarmoleküle nur noch durch schwache Richtkräfte und Dispersionskräfte und hat eine im ganzen langgestreckte Gestalt. Es liegen also beim sek-Butanol ähnliche Verhältnisse, wenn auch nicht ganz so günstige, wie beim CS_2 vor; durch Assoziation sind gleitfähige Doppelmoleküle entstanden, durch deren Zerstörung infolge der Bildung von sperrigen Einzelmolekülen der Abnahme der Viskosität mit steigender Temperatur entgegengewirkt wird.

Bei den Halogenderivaten ist bemerkenswert, daß norm- und iso-Propylbromid, im Gegensatz zum norm- und iso-Propylalkohol, in der Temperaturabhängigkeit übereinstimmen, was wiederum auf die entscheidende Bedeutung der Assoziation in den unterschiedlichen Eigenschaften isomerer Alkohole hinweist. Die Ketone haben wegen ihrer teils scheibenförmigen Gestalt und ihren verhältnismäßig geringen zwischenmolekularen Kräften eine geringe Viskosität und kleine Temperaturabhängigkeit. Während die Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung mit steigender Zahl der CH_2-Gruppen sinkt, nimmt die Steilheit der Viskositätskurve zu, und zwar wahrscheinlich aus dem Grunde, weil die Größe der Viskosität anwächst.

Die Unregelmäßigkeiten in der Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung.

Da, abgesehen vom Wasser, Unregelmäßigkeiten in der Temperaturabhängigkeit physikalischer Eigenschaften bisher nicht bekannt geworden sind, ist es schwierig, allein auf Grund der Messungen der Ausdehnung eine molekularphysikalische Erklärung der Unregelmäßigkeiten zu geben. Es sei hier lediglich versucht, eine Erklärung für die Unregelmäßigkeit der Alkohole bei 39°C und für das Verschwinden der Unregelmäßigkeiten in den untersuchten Lösungen zu geben.

Da die Unregelmäßigkeit bei 39°C nur bei Alkoholen und Wasser und nicht bei den anderen untersuchten Flüssigkeiten auftritt, liegt es nahe, die Ursache in der OH-Gruppe zu suchen. Dann ist jedoch bemerkenswert, daß iso- und tert-Amylalkohol sowie Glykol und Glycerin nichts mehr von einer Unregelmäßigkeit zeigen, obgleich ja gerade in letzterem mehrere OH-Gruppen vorhanden sind. Es folgt daraus, daß die OH-Gruppe an sich nicht die Unregelmäßigkeit bedingen kann. Bei der Besprechung der Temperaturabhängigkeit wurde schon eingehend auf die verschiedenen Assoziationsformen der Alkohole eingegangen, wobei festgestellt wurde, daß der Bruchteil der unpolaren Übermoleküle umso mehr zurückgedrängt wird, je höher der Alkohol ist; aus den Eigenschaften des Glykols konnten wir auf eine polare Assoziation schließen und wahrscheinlich machen, daß unpolare Übermoleküle nur in geringer Anzahl vorhanden sind. Diese Ergebnisse führen uns zur Annahme, daß die Unregelmäßigkeit an die unpolaren Assoziate, speziell an die gegenseitige Absättigung zweier OH-Gruppen in der Form $\overset{O\text{-}H}{H\text{-}O}$ gebunden ist. Die Kleinheit der Unregelmäßigkeit beim Wasser wäre hiernach in dem Sinne zu verstehen, daß unpolare Übermoleküle der angegebenen Form eine geringere Rolle als beim Methanol spielten, ein Ergebnis, das mit den Annahmen eines besonderen gitterförmigen Aufbaues des Wassers[1] übereinstimmt. Beim Glycerin ist zu wenig über die Assoziationsform bekannt, als daß das Fehlen der Unregelmäßigkeit näher diskutiert werden könnte.

Magat[2] hat ausgehend von den Anomalien verschiedener Eigenschaften des Wassers zwischen 35°C und 40°C die Temperaturabhängigkeit der Ramanlinien des Wassers verfolgt. Er konnte feststellen, daß bei 37°C eine Reihe von Linien verschwindet, einige

---

1) Bernal und Fowler, Journ.chem.Phys.1,515,1933.
2) J.Magat, Ann.de Phys.6,108,1936.

andere Linien ihre Intensität oder Lage verändern und eine Linie neu entsteht. Magat versuchte auf Grund dieser Ergebnisse eine Erklärung dadurch, daß er annahm, die Wassermoleküle, die bei Zimmertemperatur durch gegenseitige Bindung in Übermolekülen festgehalten werden, würden um die Symmetrieachse des Moleküls frei drehbar. Diese Erklärung trifft sicher nicht zu, da das Freiwerden eines neuen Rotationsfreiheitsgrades auf verschiedene Eigenschaften des Wassers, zum Beispiel auf Ausdehnung und spezifische Wärme, einen recht merklichen Einfluß haben müßte, wie es von ähnlichen Umwandlungen von Kristallen her bekannt ist. Das Verschwinden oder die Veränderung einer Reihe von Ramanlinien bei 37°C, die Magat mit Recht zwischenmolekularen Schwingungen zuordnet, ist wohl viel mehr der Veränderung der Schwingungen zwischen den assoziierten Molekülen zuzuschreiben.

Bei der Lösung eines Elektrolyten, in unserem Fall Cu Cl_2, in Methanol werden Solvatationskomplexe gebildet, wodurch die dem reinen Methanol eigene Assoziationsform zugunsten von Solvatationsformen zerstört wird. Mit der Umbildung der unpolaren Assoziate in Solvatationskomplexe verschwindet dann auch die Unregelmäßigkeit bei 39°C, wie es die Lösung von Cu Cl_2 in Methanol zeigt. Während beim Methanol durch das Lösen eines Salzes lediglich eine Unregelmäßigkeit verschwindet, ändert sich beim Lösen von Methanol in Benzol der ganze Charakter der Ausdehnung derart, daß aus der unregelmäßigen Ausdehnung des Benzols eine über einen weiten Temperaturbereich regelmäßige wird.

Bei der Cu Cl_2-Methanollösung haben wir das "Einschmelzen" der definierten Übermoleküle für das Verschwinden der Unregelmäßigkeit verantwortlich gemacht; wir dürfen annehmen, daß die Ursache für die "Glättung" der Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung beim Lösen von Methanol in Benzol auch durch die Bildung von Solvatationskomplexen bedingt ist. Im reinen Benzol liegen sehr verschiedenartige, durch geringe Kräfte zusammengehaltene Assoziate vor; durch das Lösen von Methanol und die dadurch bewirkte Bildung von bestimmten, durch stärkere Kräfte zusammengehaltenen Übermolekülen, werden die Benzolmoleküle in ihrer Schwingungs- und Bewegungsfreiheit beschränkt. Auf Grund der Ergebnisse der Untersuchung von Mischungswärmen, Molpolarisation und Dichten wurde von K.L.Wolf[1] zur näheren Kennzeichnung dessen, was wir schlechthin Mischung oder Lösung nennen, eine begriffliche Trennung der Bezeichnungen "Mischung" und "Lösung" vorgenommen. Mit Lösung sind

---

1) K.L. Wolf, Z.f.ges.Naturw. 2,297,1936.

solche "molekularen Gemenge" gemeint, deren Komponenten wesentliche Kräfte, Lösungskräfte, aufeinander ausüben. Im weiteren Sinn wird auch eine reine Flüssigkeit als Mischung oder Lösung bezeichnet, wenn betont werden soll, daß die molekularen Teilchen geringen bzw. festen Zusammenhalt zeigen. Durch das Auflösen des $CuCl_2$ in Methanol bzw. des Methanols in Benzol wird die Flüssigkeit in dem Sinne verändert, daß sie im stärkeren Grade den Charakter einer Lösung annimmt. Wir erhalten somit einen grundsätzlichen Zusammenhang zwischen dem Mischungs- und Lösungscharakter, der durch Art und Größe der zwischenmolekularen Kräfte bedingt ist und der Art der Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung in der Weise, daß eine Lösung eine regelmäßigere Ausdehnung aufweist als eine Mischung. Auch der Vergleich der Ausdehnung der reinen Substanzen zeigt das Ergebnis, daß die Substanzen, die wir allgemein als Lösungen bezeichnen können (z.B. Alkohole als übermolekulare Lösungen), sich durch eine verhältnismäßig regelmäßige Ausdehnung auszeichnen, dagegen molekulare Mischungen und diesen nahestehenden Substanzen (die meisten unpolaren Lösungsmittel, Alkylhalogene, niedere Ketone) eine unregelmäßige Ausdehnung aufweisen.

Das Ergebnis, daß die Temperaturabhängigkeit der Ausdehnung einer Flüssigkeit oder eines Flüssigkeitsgemisches davon abhängt, ob eine molekulare Mischung oder molekulare Lösung vorliegt, zeigt, welche molekularphysikalische Bedeutung die Begriffe Lösung und Mischung für das Verständnis der Eigenschaften von Flüssigkeiten haben können; die Einführung der Begriffe Mischung und Lösung ist somit als eine sehr zweckmäßige erwiesen. Wir können den festen Körper als den Zustand der Ordnung, das Gas als den Zustand idealer Unordnung, die Flüssigkeit als den Zustand beschränkter Ordnung bezeichnen; die Begriffe Mischung und Lösung geben uns nun die Möglichkeit, den Grad der Ordnung einer Flüssigkeit sinnvoll abzustufen und somit der molekularphysikalischen Beschreibung des flüssigen Zustandes einen Schritt näher zu kommen.

Cyclohexan

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
25,2		32,1		35,8	
16,4	1188	33,5	1243	37,3	1258
17,8	1193	34,95	1244	38,75	1259
19,1	1207	36,4	1257	40,1	1270
20,6	1210	37,85	1249	41,35	1271
20,5		37,9		41,55	
21,9	1200	29,35	1263	43,0	1271
23,3	1212	40,85	1264	44,45	1277
25,0	1224	42,3	1277	45,8	1286
26,2	1219	43,7	1272	47,3	1291
26,15		31,1			
27,55	1227	32,35	1239		
29,0	1224	33,95	1243		
30,55	1239	35,4	1255		
32,2	1242				

Benzol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
13,65		24,45		34,1	
16,2	1208	25,8	1221	35,1	1251
18,0	1213	26,9	1227	36,1	1244
19,5	1217	28,1	1230	37,2	1261
15,4		29,15	1241	38,25	1256
16,7	1210	30,2	1235	39,3	1250
18,15	1211	29,75		38,35	
19,8	1217	30,75	1237	39,5	1256
19,5		31,75	1241	40,5	1262
21,0	1214	32,75	1238	41,5	1264
22,75	1216	34,1	1254	42,3	1268
24,15	1227	35,15	1246	41,75	
25,35	1226			42,9	1258
				43,95	1269
				45,0	1283

Dioxan

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
16,15		25,9		32,1	
17,75	1094	27,15	1114	33,45	1125
19,15	1092	28,4	1115	34,6	1120
20,35	1098	29,7	1115	35,75	1121
20,2		30,85	1116	37,00	1130
21,5	1100	32,05	1119	38,1	1124
22,8	1092	29,65		38,2	
24,2	1097	30,8	1117	39,5	1133
25,45	1099	32,1	1118	41,1	1129
26,35	1110			42,3	1136
				43,5	1150

Schwefelkohlenstoff

t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$
14,1		29,1	
15,85	1173	30,7	1215
17,4	1180	32,35	1215
19,3	1180	32,35	
19,35		34,3	1223
21,7	1183	36,2	1226
23,85	1199	37,45	1234
24,05		37,5	
25,8	1201	39,25	1241
27,55	1206	40,9	1245
29,1	1210	42,4	1247

Tetrachlorkohlenstoff

t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$
16,15		25,9		32,1	
17,75	1204	27,15	1235	33,45	1250
19,15	1207	28,4	1241	34,6	1252
20,35	1217	29,7	1245	35,75	1254
20,2		30,85	1249	37,0	1276
21,5	1210	32,05	1249	38,1	1258
22,8	1213	28,6		38,2	
24,2	1219	29,65	1248	39,5	1273
25,45	1226	30,8	1249	41,1	1267
26,35	1229	32,1	1246	42,3	1286
				43,5	1293

Methanol

t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$	$\alpha \cdot 10^6$
15,2		31,0		
16,55	1179	32,5	1224	
18,0	1185	34,0	1225	
19,3	1188	35,5	1228	
20,7	1192	36,5	1227	
20,4		36,4		
21,75	1194	38,0	1229	
23,05	1198	39,6	1244	
24,55	1199	40,9	1242	
25,85	1203	40,9		
25,7		42,5	1250	
27,05	1204	44,05	1252	
28,35	1207	45,65	1261	
29,75	1212	37,2		
31,2	1216	38,0	1227	
31,3		38,85	1231	
32,9	1224	39,6	1246	
34,15	1224	40,4	1252	
35,5	1228	41,1	1246	
36,45		41,8	1252	
37,8	1235	31,7		
39,05	1232	33,9	1226	1226
40,3	1251	35,25	1227	1228
41,4	1248	36,4	1233	1227
		37,25	1233	1231

Methanol (Fortsetzung)

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	$\alpha \cdot 10^b$
40,5	1249			
42,0	1256			
43,25	1251	37,25	1241	1243
44,5	1264	38,9	1245	1245
45,65		40,15	1250	1247
		41,5		
		37,15	1230	1232
		38,15	1229	1234
		38,95	1240	1236
		39,5	1246	1240
		40,15	1253	1246
		40,95	1246	1246
		41,7		

Äthanol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
15,2	1074	37,9	1141	13,65	1077
16,4	1076	39,35	1143	16,2	1087
17,8	1083	40,85	1153	18,0	
19,1	1083	42,3	1153	15,4	1077
20,6		43,7		16,7	1080
20,5	1084	31,1	1116	18,15	1085
21,9	1089	32,35	1115	19,8	
23,3	1096	33,95	1125	19,5	1088
25,05	1097	35,4		21,0	1086
26,2		35,8	1137	22,75	1096
26,15	1107	37,3	1136	24,15	1101
27,55	1103	38,75	1144	25,35	
29,0	1113	40,1	1147	24,45	1094
30,55	1112	41,35		25,8	1102
32,2		41,55	1155	26,9	1102
32,1	1124	43,0	1158	28,1	1107
33,5	1121	44,45	1164	29,15	1111
34,95	1130	45,8	1173	30,2	
36,4	1135	47,3			
37,85					

Normal-Propanol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
15,05		30,35	1032	43,05	
16,35	991	31,7		44,5	1073
17,8	988	31,55	1034	46,15	1081
19,15	997	32,95	1035	47,55	1089
20,15	996	34,3	1042	36,2	
20,10		35,85	1053	37,45	1050
21,45	997	37,35		38,4	1046
22,65	1004	37,35	1049	39,45	1059
23,8	1005	38,8	1059	40,65	1051
25,2	1013	40,5	1051	41,5	
26,4	1016	42,0	1077	42,8	1060
26,2		43,25		43,7	1073
27,5	1015			44,7	1070
29,0	1020				
	1027				

iso-Propanol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	$\alpha \cdot 10^b$
17,6			32,8		
19,6	1056	1057	34,2	1134	1137
21,7	1068	1067	35,75	1137	1145
23,65	1074	1076	37,2	1153	1150
23,45			38,5	1166	1163
24,95	1084	1086	39,7	1192	-
26,15	1090	1089	39,05		
27,0	1091	1093	40,6	1171	1172
28,2	1104	1100	41,55	1188	1184
29,5	1109	1106	42,85	1189	1192
25,25			44,1	1195	-
26,15	1088	1088	42,05	1222	1233
26,6	1095	1098	43,35		
26,95			44,4	1202	1201
28,5	1100	1103	45,35	1210	1205
30,65	1111	1108	46,4	1220	1213
31,25	-	1121			
32,8	1117	1120			

Normal-Butanol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
13,2		27,4		37,0	
14,75	933	28,95	965	38,1	982
15,95	932	30,45	968	38,85	993
17,65	938	31,9	963	39,65	999
18,9	938	33,05	969	40,4	980
20,1	945	34,3	972	41,2	992
20,1		35,15		41,1	
21,65	953	36,75	980	42,45	1001
23,1	950	38,45	985	43,9	1007
24,75	954	40,1	998	45,3	1016
26,5	957			46,9	1021
27,45	957				

iso - Butanol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
13,2		27,4		37,0	
14,75	953	28,95	991	38,1	1019
15,95	950	30,45	996	38,85	1029
17,65	959	31,9	996	39,65	1043
18,9	964	33,05	1007	40,4	1034
20,1	966	34,3	1010	41,2	1032
20,1		33,7		41,1	
21,65	972	35,15	1016	42,45	1040
23,1	976	36,75	1015	43,9	1053
24,75	980	38,45	1025	45,3	1065
26,05	991	40,1	1042	46,9	1064
27,45	989	41,2	1029		

sek-Butanol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
15,05		31,55	
16,35	1001	32,95	1093
17,8	1004	34,3	1092
19,15	1010	35,85	1106
20,15	1013	37,35	1117
20,10		37,35	
21,45	1024	38,8	1126
22,65	1030	40,5	1138
23,8	1033	42,0	1134
25,2	1041	43,25	1134
26,4	1053	43,05	
26,2		44,5	1168
27,5	1057	46,15	1178
29,0	1063	47,55	1185
30,35	1072		
31,7	1079		

iso - Amylalkohol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
16,05		33,05	
17,75	912	35,05	954
19,25	920	37,0	965
21,2	931	39,0	963
21,2		39,0	
23,1	925	41,0	975
25,05	929	42,95	978
27,05	933	45,0	986
27,0		38,6	
29,0	940	39,95	967
30,9	944	41,45	982
33,05	950	43,0	975

tert-Amylalkohol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
14,85		37,1	
16,8	1121	38,6	1214
18,85	1126	40,1	1221
20,85	1138	41,65	1231
21,0		43,1	1242
23,0	1134	43,1	
25,0	1148	45,0	1244
27,0	1157	46,75	1264
27,0		48,6	1270
29,0	1163		
31,05	1174		
32,95	1187		
32,95			
35,0	1191		
37,0	1205		
38,95	1218		

Normal - Hexylalkohol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
14,85		27,0		37,1	
16,8	883	29,0	918	38,6	945
18,85	891	31,05	922	40,1	948
20,85	896	32,95	927	41,65	953
21,0		32,95		43,1	960
23,05	901	35,0	932		
25,0	905	37,0	939		
27,0	912	38,95	944		

Äthylenglykol

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
15,8		27,4		40,0	
17,35	636	28,8	644	41,35	657
19,0	634	30,1	647	42,75	661
20,6	639	31,3	646	44,25	666
21,85	643	32,65	650	45,6	663
22,75	639	34,0	652	36,0	
20,6		34,0		37,35	655
22,15	637	35,4	651	38,7	656
23,6	639	36,75	655	40,15	656
24,8	643	38,0	653	41,4	659
26,05	643	39,3	659	42,8	662
27,5		40,6	655		

Glycerin

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
15,35		26,45		36,1	
17,3	496	28,25	512	37,95	523
19,1	500	30,25	514	40,0	525
20,85	502	30,2		41,7	530
22,7	505	32,1	517	43,25	526
24,6	503	34,1	519		
	508		522		

Äthyljodid

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
16,5		31,15		20,0	
17,6	1169	32,35	1210	21,25	1180
19,1	1170	33,6	1210	22,4	1178
20,55	1184	34,9	1219	23,7	1183
21,9	1184	36,15	1225	25,15	1192
21,9		36,10		25,1	
23,3	1179	37,4	1221	26,6	1193
24,6	1186	38,6	1222	27,75	1189
25,95	1196	39,85	1232	29,0	1197
27,15	1100	41,25	1236	30,15	1207
27,0		41,15		30,15	
28,3	1191	42,35	1238	31,35	1201
29,85	1199	43,35	1242	32,6	1206
31,15	1210	44,85	1246	33,95	1218
		46,1	1251	35,4	1216

Äthyljodid (Fortsetzung)

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
28,8				35,55	
30,15	1199			36,8	1215
31,15	1201			38,0	1222
32,10	1212			39,3	1230
				40,7	1239
				40,7	
				41,9	1229
				43,15	1245
				44,2	1246
				45,65	1249

Norm-Propylbromid

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
16,5		31,15		25,1	
17,6	1233	32,35	1283	26,6	1258
19,1	1331	33,6	1276	27,75	1258
20,55	1344	34,9	1288	29,0	1262
21,9	1244	36,15	1300	30,15	1268
21,9		36,1		30,15	
23,3	1245	37,4	1296	31,35	1274
24,6	1351	38,6	1291	32,6	1275
25,95	1256	39,86	1309	33,95	1285
27,15	1263	41,25	1306	35,4	1284
27,0		41,15		35,55	
28,3	1262	42,35	1315	36,8	1290
29,85	1266	43,35	1311	38,0	1290
31,15	1275	44,85	1321	39,3	1299
28,8		46,1	1322	40,7	1302
30,15	1265	20,0		40,7	
31,15	1272	21,25	1245	41,9	1302
32,10	1279	22,4	1241	43,15	1317
		23,7	1245	44,2	1321
		25,15	1252	45,65	1319

iso-Propylbromid

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
16,5		27,85		39,3	
17,6	1308	29,3	1349	40,55	1387
18,85	1309	30,6	1357	41,9	1392
20,3	1314	30,4		43,25	1406
21,8	1321	31,75	1345	44,5	1406
21,6		33,1	1361	42,3	
23,0	1316	34,45	1373	44,6	1396
24,4	1326	35,7	1364	45,8	1403
25,8	1341	35,9		47,25	1419
27,25	1336	37,5	1379		
25,0		38,85	1384		
26,45	1339	40,15	1395		
	1339	41,4	1396		

Aceton

t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$
17,5		26,2		36,5	
18,75	1436	27,5	1464	37,75	1517
20,15	1431	28,65	1469	39,1	1522
21,45	1444	30,05	1485	40,3	1526
21,5		31,35	1484	41,5	1536
22,75	1441	31,4		41,4	
23,85	1453	32,85	1483	42,6	1545
25,25	1457	34,15	1498	43,8	1548
26,45	1456	35,45	1511	44,95	1561
		36,5	1498	46,1	1564

Methyläthylketon

t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$
21,0		32,4		32,8	
22,0	1322	33,65	1364	34,1	1363
23,75	1317	34,9	1368	35,35	1366
25,0	1332	36,1	1371	36,7	1372
26,0	1334	37,25	1369	37,8	1374
25,7		37,2		37,7	
26,95	1342	38,25	1383	38,75	1381
28,2	1340	39,35	1377	39,9	1395
29,35	1349	40,85	1396	41,1	1390
30,4	1348	40,75		42,3	1400
30,25		42,05	1396		
31,45	1353	43,3	1394		
32,5	1354	44,6	1401		
		45,65	1411		

Diäthylketon

t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$
16,05		27,0		39,0	
17,75	1188	29,0	1216	41,0	1249
19,25	1195	30,9	1223	42,95	1256
21,20	1215	33,05	1232	45,0	1264
21,20		35,05		38,6	
23,10	1200	35,05	1234	39,95	1248
25,0	1208	37,0	1249	41,45	1245
27,0	1216	39,0	1242	43,0	1267
					1254

Dipropylketon

t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$	t°	$\alpha \cdot 10^6$
15,8		27,4	1093	40,0	1120
17,35	1074	28,8		41,35	1124
19,0	1078	30,1	1097	42,75	1130
20,6	1080	31,3	1100	44,25	1133
21,85	1090	32,65	1107	45,6	
22,75	1083	34,0	1104	36,0	1108
				37,35	1110

Dipropylketon (Fortsetzung)

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
20,6		34,0		38,7	
22,15	1078	35,4	1104	40,15	1117
23,6	1084	36,75	1110	41,45	1127
24,8	1091	38,0	1114		
26,05	1097	39,3	1123		
27,5	1082	40,6	1112		

Cyclohexanon

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
17,5		26,2		36,5	
18,75	950	27,5	956	37,75	971
20,15	944	28,75	955	39,1	968
21,45	949	30,05	960	40,3	970
21,5		31,35	960	41,5	969
22,75	951	31,4		41,4	
23,85	950	32,85	958	42,6	976
25,25	951	34,15	963	43,8	973
26,45	952	35,45	966	44,95	974
		36,5	959	46,1	982

Methanol-$CuCl_2$-Lösung

t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$	t°	$\alpha \cdot 10^b$
15,2		31,3		34,5	
16,55	1139	32,9	1181	35,85	1191
18,0	1147	34,15	1184	37,25	1195
19,3	1152	35,5	1191	38,4	1200
20,7	1153	36,3		39,95	1205
20,4		37,7	1193	40,5	
21,75	1153	38,95	1198	42,0	1210
23,05	1161	40,35	1206	43,25	1214
24,55	1164	41,85	1212	44,5	1216
25,85	1160			45,65	1227
25,7				36,45	
27,05	1160			37,8	1193
28,35	1170			39,05	1203
29,75	1171			40,3	1209
31,2	1179			41,4	1210

Temperaturkoeffizient des Ausdehnungskoeffizienten des Wassers (Relativwerte)

t°	$\frac{1}{V} \cdot \frac{d^2V}{dt^2}$	t°	$\frac{1}{V} \cdot \frac{d^2V}{dt^2}$
26,06		33,43	
27,4	38	34,93	36
28,8	39	36,27	32
30,1	36	37,65	38
31,35	34	38,95	27
32,73	38	40,27	35
34,04	37	41,58	35
35,37	37	42,85	34
36,75	30	44,3	26
37,94	35		
39,20	33		
40,50	27		
41,73	41		

L e b e n s l a u f .

Ich, Hans Joachim Behrens, wurde am 7.März 1914 als Sohn des Zimmermeisters Theodor Behrens in Stellböken (Holstein) geboren. Ostern 1932 legte ich an der Staatl. Oberrealschule zu Kiel-Wellingdorf die Reifeprüfung ab. Vom Sommersemester 1932 bis zum Wintersemester 1937/38 studierte ich an den Universitäten Göttingen, Kiel, Würzburg und Halle Naturwissenschaften, insbesondere physikalische Chemie. Vom 1.10.1934 bis zum 12.10.1935 legte ich ein freiwilliges Dienstjahr bei der 10.Batterie des Artillerie Regiments Amberg ab. Nach meiner Entlassung als Reserveoffizieranwärter begann ich mit den Vorarbeiten zu dieser Arbeit, die im Wintersemester 1937/38 in Halle abgeschlossen wurde.